

UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

E.A.P. DE FÍSICA

**Estudio experimental del cuasicristal $i\text{-Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$
y cálculo de la conductividad electrónica en modelos
afines**

TESIS

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

AUTOR

Simeón Moisés YARO MEDINA

ASESOR

Carlos LANDAURO SÁENZ

Lima - Perú

2008

Asesor de Tesis: Dr. Carlos Landauro Sáenz

Co-asesor de Tesis: Mg. Justiniano Quispe Marcatoma

Índice general

Resumen	XIII
1. Introducción	1
2. Cuasicristales: nueva fase de la materia	5
2.1. Síntesis de $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$	7
2.2. Caracterización del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$	10
2.3. Resultados de Espectroscopía Mössbauer y Microscopía Electrónica de Barrido	11
2.4. Difracción de Rayos X y Estructura Cuasicristalina	12
2.4.1. Indexación del Cuasicristal	13
2.4.2. Determinación del parámetro de red 6-dimensional del cuasicristal icosaédrico	16
2.5. Conclusiones	18
3. Cantidades relevantes para la conductividad Electrónica	19
3.1. Densidad de Estados	19
3.2. Razón de Participación (RP)	20
3.3. Conductividad Electrónica	20
4. Modelo unidimensional	23
4.1. Formación de Sólidos	23
4.1.1. Molécula Diatómica Homonuclear	24
4.1.2. De moléculas a sólidos periódicos	25
4.1.3. Sistemas Periódicos, Cuasiperiódicos y Desordenados	28
4.2. Resultados y Discusión	29
4.2.1. Sistema Periódico	30
4.2.2. Sistema Cuasiperiódico	30
4.2.3. Sistema Desordenado	33
4.2.4. Anomalías del transporte en sistemas unidimensionales	34
4.3. Conclusión	37
5. Modelo tridimensional	39
5.1. Periodicidad en alta dimensión y método de proyección	40

5.1.1.	Método de corte y proyección	41
5.1.2.	Aproximantes Cuasicristalinos	43
5.2.	Fase Al_{12}Fe	44
5.2.1.	Densidad de Estados	45
5.2.2.	Conductividad Electrónica	47
5.3.	Conclusiones	51
6.	Conclusiones y perspectivas	53
A.	Cálculo Ab-initio	55
A.1.	Sistema de Electrones en Sólidos	55
A.2.	Teoría del Funcional de la Densidad	56
A.3.	El método LMTO - ASA	58
A.3.1.	Orbitales Muffin - Tin (MT) y la Aproximación de la Esfera Atómica (ASA)	58
A.3.2.	Ecuación KKR y orbitales LMTO	59
	Agradecimientos	67

Índice de figuras

2.1. Micrografía óptica de un grano dodecaedral de $Zn_{56,8}Mg_{34,6}Ho_{8,7}$ cuasicristalino [11]	6
2.2. Superficie del AlPdMn cuasicristalino ($100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$) obtenido por STM [1]	6
2.3. Secuencia de preparación del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$	9
2.4. Espectro Mössbauer del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (muestra 1: sin tratamiento térmico)	11
2.5. Espectro Mössbauer del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (muestra 2: con tratamiento térmico)	11
2.6. Microcopía Electrónica de Barrido del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$. La escala corresponde a $10\text{ }\mu m$ (muestra 1: sin tratamiento térmico)	12
2.7. Microcopía Electrónica de Barrido del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$. La escala corresponde a $15\text{ }\mu m$ (muestra 2: con tratamiento térmico)	12
2.8. Difracción de rayos X del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (muestra 1: sin tratamiento térmico)	13
2.9. Difracción de rayos X del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (muestra 2: con tratamiento térmico)	13
2.10. Dibujo esquemático de un vector de onda Q de 6 dimensiones incidiendo y reflejándose sobre una hiperred.	14
2.11. Indexación de los picos de difracción del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$	16
2.12. Determinación del parámetro de red A_{6D} . El valor es calculado de la pendiente de la gráfica.	17
4.1. Niveles de energía (izquierda) y funciones de onda (derecha) de la molécula de Hidrógeno. Estado antibonding (a) y bonding (b)	25
4.2. Cadena lineal de átomos de hidrógeno. Los puntos negros corresponden a los sitios <i>atómicos</i> de la red.	26
4.3. Condición de frontera periódica. El sitio N y N+1 se superponen a los sitios 0 y 1	26
4.4. Cadena de átomos con energía de sitio <i>a</i>) periódico y <i>b</i>) cuasiperiódico (modelo de Harper)	30
4.5. Cadena de átomos con energía de sitio <i>a</i>) cuasiperiódico (modelo de Fibonacci) y <i>b</i>) aleatorio	30
4.6. Energía/t versus sitio de la cadena unidimensional (normalizado a N átomos). Sistema a)periódico, b)cuasiperiódico y c)desordenado.	31

4.7. Densidad de Estados versus Energía/t. Sistema a)periódico, b)cuasiperiódico y c)desordenado.	31
4.8. Razón de Participación versus Energía/t. Sistema a)periódico, b)cuasiperiódico y c)desordenado.	32
4.9. Densidad de Probabilidad versus sitio de la cadena unidimensional (normalizado a N átomos). Sistema a)periódico, b)cuasiperiódico y c)desordenado.	32
4.10. Transición Periódico (aproximante) - Cuasiperiódico	33
4.11. Cálculos para la cadena de Fibonacci a) Energía/t versus sitio de la cadena unidimensional (normalizado a N átomos), b) Densidad de Estados versus Energía/t, c) Razón de participación versus Energía/t y d) Densidad de probabilidad versus sitio de la cadena unidimensional (normalizado a N átomos).	34
4.12. Conductividad versus Temperatura para el Sistema Periódico (Variando la Energía de Fermi).	36
4.13. Conductividad versus Temperatura para el sistema periodico (Incluyendo desorden en el sistema).	36
4.14. Conductividad versus Temperatura para el sistema de Harper (Variando la energía de Fermi).	36
4.15. Conductividad versus Temperatura, para el sistema de Harper (Variando el parametro de desorden).	36
5.1. Cuasired de Penrose bidimensional. Cualquier punto de la cuasired puede ser descrito en función de cinco vectores base. Imagen tomada de la referencia [49] .	41
5.2. Vectores base para el icosaédro	42
5.3. Vectores base para el triacontaédro rómbico	42
5.4. Triacontaédro rómbico	42
5.5. $Zn_{85}Mg_{19}Hf_6$. Aproximante 1/1 del sistema cuasicristalino Zn-Mg-Hf. Presenta una estructura tipo F con un grupo espacial $Pm\bar{3}$ [73].	44
5.6. Estructura con grupo espacial $Pm\bar{3}$. Imagen tomada de [2]	44
5.7. Fase $Al_{12}Fe$ metal, el color verde corresponde a átomos de hierro y plomo a los átomos de aluminio. Imagen tomada de [3]	45
5.8. Estructura con grupo espacial $Im\bar{3}$. Imagen tomada de [4]	45
5.9. Densidad de estados de Al-fcc. La contribución mas importante en la densidad de estados alrededor de la E_F corresponde a la banda p	46
5.10. Densidad de estados de Fe-bcc. La contribución mas importante en la densidad de estados alrededor de la E_F corresponde a la banda d	46
5.11. Densidad de estados de $Al_{12}Fe$. Existe un acoplamiento en la densidad de estados alrededor de la E_F entre las bandas sp y d	47
5.12. Densidad de estados del cristal hipotético i- Al_{13} . Es notoria la presencia de oscilaciones artificiales en su DOS.	47
5.13. El incremento del parámetro de red comprime la forma de la DOS y aumenta el valor de la DOS en la E_F . Lo contrario ocurre cuando decrece el parámetro de red.	49

5.14. Para variaciones no muy grandes del parámetro red a de forma que la aproximación de la banda rígida sea válida, la variación de la conductividad con la temperatura no es apreciable.	49
5.15. La conductividad en función de la temperatura en el sistema Al_{12}Fe , comparada con Al_{13} , muestra valores de crecimiento distintos debido al <i>pseudogap</i> en el entorno de la E_F que presenta el sistema Al_{12}Fe	50
5.16. Comparación del sistema Al_{12}Fe con el cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25,5}\text{Fe}_{12,5}$. Los valores de conductividad del cuasicristal corresponden a una expresión analítica de la conductividad (revisar [37]).	51
A.1. La autoconsistencia de la solución de la ecuación de Kohn-Sham es producida por la mutua dependencia entre el potencial efectivo V_{eff} , la densidad electrónica $n(r)$ y la función de onda $\psi_i(r)$	57
A.2. Potencial Muffin-Tin y Aproximación de las Esferas Atómicas	59

Índice de cuadros

2.1. Muestra cuasicristalina sin tratamiento térmico	9
2.2. Muestra cuasicristalina con tratamiento térmico de 164 horas a 700 ⁰ C	9
2.3. Vectores de la red recíproca y ángulos 2θ con sus índices respectivos del difrac- tograma del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (figura 2.11)	17
5.1. Clasificación de aproximantes 1/1. El tipo de estructura hace referencia a la clase cuasicristal de donde procede el aproximante[47].	44
5.2. Parámetro de red, energía de Fermi y densidad de estados en E_F para diferentes estructuras cristalinas.	48

Resumen

Con el fin de determinar las características más importantes del cuasicristal icosaédrico y que son las que tienen mayor influencia en las propiedades de conducción de este material procedemos a sintetizar el cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. La muestra es caracterizada por difracción de rayos X, espectroscopia Mössbauer y microscopía electrónica de barrido. Además se calcula el parámetro de red 6-dimensional obteniéndose $A_{6D} = 6,309\text{\AA}$, que coincide con los valores reportados por otros laboratorios. La aperiodicidad de largo alcance evidenciada en el patrón de difracción nos sirve para plantear modelos unidimensionales cuasiperiodicos que describan dicha característica del cuasicristal. A pesar que estos modelos unidimensionales nos permiten reconocer diferencias marcadas entre cuasicristales y cristales su comparación con experimentos presenta fuertes limitaciones. Por ello se desarrolla un modelo tridimensional de la fase cristalina Al_{12}Fe la cual es afín al cuasicristal ya que presenta semejanzas en su simetría local. Con ayuda de cálculos ab-initio (LMTO-ASA) logramos identificar elementos de los cuasicristales icosaédricos que describan en forma parcial su conductividad eléctrica. Finalmente, en base a los resultados teórico-experimentales obtenidos en el presente trabajo se indican los elementos que consideramos esenciales para la determinación de las propiedades electrónicas de cuasicristales.

Abstract

The icosahedral quasicrystal with the nominal composition $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ has been synthesized in order to determine the main features that influence its conduction properties. The sample is characterized by means of X - ray diffraction, Mössbauer spectroscopy and scanning electron microscopy. Furthermore, the six-dimensional lattice constant ($A_{6D} = 6,309\text{\AA}$) is determined in good agreement with values reported in the literature. The long-range aperiodicity which is evident from the diffraction patterns gives support for the study of one-dimensional quasiperiodic models including such feature. Although these one-dimensional models allow us to identify remarkable differences between quasicrystals and crystals, their comparison with experiments presents strong limitations. For this reason, we also employ a tridimensional model of the crystalline phase Al_{12}Fe which is related to quasicrystals (similar local symmetry). With the help of ab-initio (LMTO-ASA) calculations we identified the main elements of icosahedral quasicrystals necessary to describe (at least partially) the electrical conductivity. Finally, based on both theoretical and experimental results obtained in the present work, we indicate the main elements that we consider fundamental for the determination of the electronic properties of quasicrystals.

Capítulo 1

Introducción

El ser humano siempre busca encontrar patrones en el medio que lo rodea, estos patrones pueden seguir reglas de formación simples como la repetición de una figura (por ejemplo la observada en un campo de flores) o complicadas como las figuras formadas por la trayectoria de las abejas. Se asocia a las estructuras que presentan patrones de formación un ordenamiento y se denomina como un arreglo desordenado a aquel que no sigue una regla de formación, manteniendo un carácter aleatorio.

De forma similar los materiales sólidos se pueden clasificar en dos grandes grupos: estructuras cristalinas (ordenadas en todo el espacio) y amorfas (localmente ordenadas). Así, por un lado los metales alcalinos, metales nobles, metales de transición, entre otros, tienen estructura cristalina. Por otro lado, los denominados vidrios metálicos corresponden a las estructuras amorfas (reportado por primera vez en 1934 por Kramer [42]). Cabe señalar que los materiales amorfos (como los vidrios metálicos) son considerados muchas veces como estructuras desordenadas; estas tienen realmente un orden local de corto alcance de mayor grado que la presentada en un líquido metálico [65]. Los cristales, en cambio, presentan un orden de corto y largo alcance. Así, el alcance del orden estructural nos permite diferenciar los materiales cristalinos y amorfos.

Los cristales y amorfos constituyen dos fases de la materia claramente diferenciadas por su estructura. Sin embargo, algunas de sus propiedades físicas no muestran marcada diferencia, por ejemplo la fase cristalina y amorfa de algunos compuestos tienen valores de densidad próximas [42], pero sus propiedades, como las magnéticas, mecánicas, químicas y otras muestran fuerte variación. Más aún los cristales al tener una estructura con orden periódico fueron estudiados por muchos años y se formuló una teoría sólida y de carácter general. Sin embargo, se adoptó la idea que toda estructura ordenada debe ser periódica. En 1982 el investigador israelí Dan Shechtman, que se encontraba estudiando las aleaciones Aluminio-Manganeso por enfriamiento rápido [45] en el National Bureau of Standards en Washington D. C. (hoy National Institute of Standards and Technology), encontró un material con características intermedias entre un cristal y un amorfo. Dicho sistema fue llamado Cuasicristal y presenta un ordenamiento de largo alcance como los cristales pero sin periodicidad. El grado de orden presente en tales estructuras es de mayor complejidad que la de un cristal, una idea de su complejidad lo ofrece el ordenamiento

atómico tipo teselado ¹ de Penrose.

Los cuasicristales forman parte de la familia de aleaciones metálicas complejas que tienen simetría rotacional pero no traslacional. Las aleaciones metálicas complejas son sistemas metálicos basados en estructuras cristalinas con celdas unitarias gigantes que pueden abarcar más de 1000 átomos por celda [74]. El cuasicristal corresponde a una celda unitaria de dimensión infinita con ordenamiento atómico aperiódico (ver [25], [47]), teniendo que las fases cristalinas cercanas al cuasicristal son denominadas aproximantes debido a que su ordenamiento local y a mediano alcance es similar al Cuasicristal.

Al igual que los amorfos presentan propiedades físicas diferentes a los cristales, las aleaciones complejas presentan nuevas propiedades debido tanto a la complejidad de su estructura como a su composición química. De esta manera podemos obtener materiales cuyas propiedades tengan potencial aplicación tecnológica, es por esto que países como los pertenecientes a la Unión Europea han establecido una Red Europea de Excelencia para el Desarrollo de Nuevas Aleaciones Metálicas Complejas [5].

Entre las propiedades con potencial aplicación industrial tenemos el comportamiento peculiar de la conductividad en algunos cuasicristales (por ejemplo la fase icosaédrica del AlPdRe [35] y AlCuFe [16]). En particular los cuasicristales que presentan en su estructura metales de transición tienen un comportamiento marcadamente diferente de las fases cristalinas. Estas últimas se caracterizan por disminuir su conductividad con el aumento de la temperatura, en cambio los cuasicristales presentan un incremento de la conductividad al incrementar la temperatura. Así mismo, a diferencia de metales como el aluminio (componente importante en el Cuasicristal) que tiene una alta conductividad térmica, los cuasicristales son malos conductores de calor con lo que tenemos que estos materiales se convierten en potenciales materiales termoeléctricos [43].

Los sistemas complejos (como las aleaciones metálicas complejas) se caracterizan por ser sensibles a pequeños cambios de sus parámetros (así por ejemplo los ecosistemas tropicales de la selva peruana que contienen una abundancia de especies animales y vegetales, presentan una delicada interconexión entre ellas que puede romperse fácilmente ante la desaparición de una especie). Estas características están presentes en los cuasicristales debido a su complejidad estructural y química; por ejemplo, la conductividad eléctrica, el coeficiente Hall y Seebeck son sensibles a pequeñas variaciones en la composición de la muestra [43]. También tenemos que los cuasicristales requieren una delicada preparación para su síntesis, de lo que se puede entender que recién en 1984 fuera reportada la primera aleación cuasicristalina y que justifica (en cierto grado) el no haber encontrado todavía un cuasicristal crecido en forma natural.

El objetivo del presente trabajo es reconocer cuáles son las características más importantes de los sistemas cuasicristalinos que son relevantes para la conductividad electrónica. Para ello estudiamos la preparación y caracterización de los cuasicristales a través de la síntesis del sistema $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ en fase cuasicristalina, buscando conocer la influencia de la preparación sobre la síntesis final del cuasicristal y como podría ésta influir sobre sus propiedades físicas. Para caracterizar la muestra utilizamos la difracción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y espectroscopía Mössbauer. La técnica de caracterización principalmente empleada en este trabajo es la difracción de rayos X, que nos permite vislumbrar la aperiodicidad a largo alcance del

¹Un teselado es un recubrimiento del espacio en base a la yuxtaposición de una o varias figuras geométricas

cuasicristal, que es justamente una de las características mas importantes de estos materiales.

Para estudiar esta característica (inferida parcialmente de la difracción de rayos X) procedemos a proponer un modelo unidimensional que nos permita diferenciar en forma clara los sistemas cuasicristalinos de las otras dos fases (amorfo y cristalino). Con el fin de conocer el papel de la aperiodicidad a largo alcance en la conductividad se realiza el cálculo de la conductividad en función de la temperatura. Comparando los resultados con los datos experimentales se muestra la necesidad de hacer referencia al ambiente local y componente química. Con el fin de estudiar estos dos atributos, identificamos al *cluster* (agregado de átomos) como una componente esencial en los cuasicristales y que guarda la información (ambiente local y componente química) que deseamos estudiar. Para estudiar el papel del cluster en la conductividad, utilizamos una estructura tridimensional correspondiente al aproximante 1/1 del cuasicristal icosaédrico (según teselado de Ammann²), dejando de lado la aperiodicidad a largo alcance (por tratarse de un modelo fuertemente cristalino) y manteniendo en su estructura *clusters* icosaédricos de componentes químicos específicos. En el trabajo se presenta los cálculos correspondiente al sistema $Al_{12}Fe$, los que indican la necesidad de incorporar en el modelo otras propiedades estructurales como pueden ser:

- La aperiodicidad a mediano alcance, por ejemplo considerando aproximantes 1/1 más realistas y/o aproximantes mayores ($2/1, 3/2, 5/3, \dots$). Ello trae como consecuencias que los *clusters* básicos sean más complejos (2 capas por ejemplo).
- Alterar los efectos cooperativos entre *clusters* que es característico de los cuasicristales icosaédricos [37] y es uno de los responsable de la baja conductividad que presentan. Esto puede realizarse mediante rotaciones de los clusters icosaédricos o incluyendo un leve desorden en la estructura.

Es importante indicar que modificaciones basadas en el modelo unidimensional denominado **modelo de la doble cadena** [36] (realmente una simplificación apropiada del cuasicristal) que consideran la aperiodicidad a largo alcance, composición química y elementos de unión entre clusters (denominados átomos goma y que es una forma de incluir el efecto cooperativo), reproducen adecuadamente la conductividad del cuasicristal. Lo que nos indica, en forma conjunta a los resultados previamente indicados, que los elementos mínimamente esenciales (propias del cuasicristal y sus aproximantes afines) son la aperiodicidad a largo alcance, la componente química y los efectos cooperativos (correlación).

El plan de trabajo que seguiremos es el siguiente. En el capítulo 2 se presenta una discusión sobre la naturaleza aperiódica de los cuasicristales, así como la síntesis y las características estructurales y químicas de los cuasicristales. Concretamente se presentan los resultados de la preparación del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$. En el capítulo 3 se presenta las cantidades relevantes en el transporte eléctrico junto con la relación de Einstein para la conductividad espectral. En el capítulo 4 se presenta un modelo unidimensional para los sistemas cuasicristalinos, junto con los resultados que el modelo ofrece para la conductividad. En el capítulo 5 se muestra un enfoque tridimensional del problema de la conductividad, abordado desde el punto de vista de los cálculos ab-initio. En el capítulo 6 se presenta las conclusiones de la tesis.

²También conocida como teselado de Penrose tridimensional

Capítulo 2

Cuasicristales: nueva fase de la materia

Durante muchos años se creyó que la única fase estable de la materia condensada era la cristalina, esto tiene mucha lógica por la gran cantidad de elementos naturales y aleaciones con esta estructura. Sin embargo en 1984 se reportó una nueva fase de la materia denominada **cuasicristal** [67]; ésta se caracteriza por no poseer simetría de traslación (propia de los sistemas cristalinos) pero sí orden de largo alcance. Mas aún, presenta simetrías de rotación que hasta ese momento se creían prohibidas (por ejemplo: simetría pentagonal).

La idea que los átomos se ordenan de una forma no periódica, sin llegar a ser un amorfo, no fue aceptada completamente. Uno de los principales opositores fue Linus Pauling quien propuso el modelo de cristales cúbicos gemelos de celda unitaria gigante [56]. Sin embargo, desde 1991 la Unión Cristalográfica Internacional define cuasicristal como un cristal sin orden periódico (cristal aperiódico [6]), esta definición del término cristal implica la aceptación general. Más específicamente, considerar que los átomos de ciertas aleaciones metálicas prefieran tomar posiciones correspondientes a arreglos aperiódicos manteniendo este ordenamiento en todo el material sin que en ningún momento exista una periodicidad en el sistema, es un tema de controversia actual (ver [11]).

Actualmente muchos investigadores interpretan este orden de largo alcance observado en los cuasicristales como una verdadera cuasiperiodicidad, el cual no es solo un arreglo de una celda unitaria como en los cristales normales, sino es compuesto de un arreglo de dos escalas de longitud como el representado por la sucesión de Fibonacci[11]. Un hecho que sustenta la afirmación anterior es la existencia de los denominados *phasons* (un análogo a los fonones de los cristales) y que surgió como una explicación a las desviaciones de la simetría icosaédrica observadas en los patrones de difracción de electrones (ver [14]), que fueron luego verificadas experimentalmente[20].

Otro modelo sugerido, que fue revisado intensamente, fue el modelo del líquido icosaédrico (por ejemplo la fase líquida de AlPdMn), que asume sólo un orden icosaédrico de corto alcance distribuido en forma aleatoria en el sólido. Este modelo luego fue dejado de lado [51].

Hoy en día la primeras ideas de Pauling sobre el modelo de cristales con celdas unitarias gigantes que contienen estructuras complejas internas (por ejemplo *cluster* icosaédricos) ha abierto una nueva línea de investigación en los materiales con la posibilidad de hacer una ingeniería de *clusters* [11] y al desarrollo de aleaciones metálicas complejas.

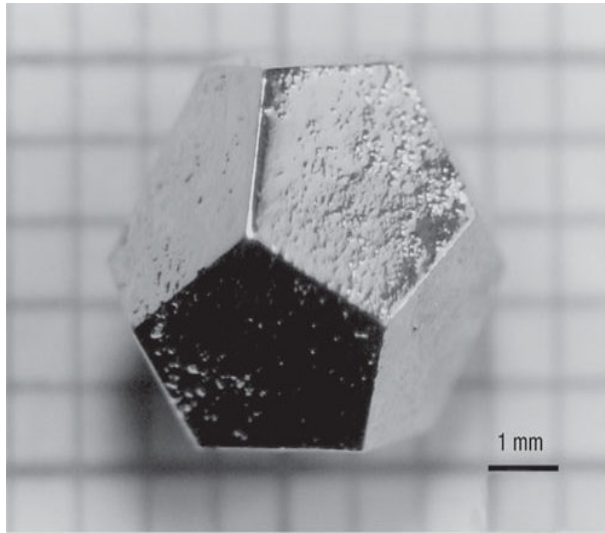


Figura 2.1: Micrografía óptica de un grano dodecaedral de $\text{Zn}_{56,8}\text{Mg}_{34,6}\text{Ho}_{8,7}$ cuasicristalino [11]

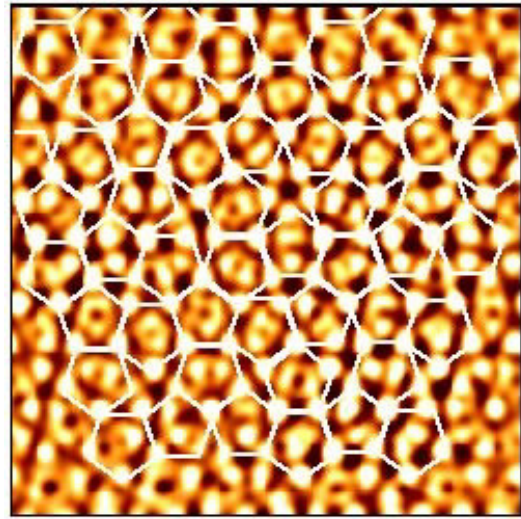


Figura 2.2: Superficie del AlPdMn cuasicristalino ($100\text{\AA} \times 100\text{\AA}$) obtenida por STM [1]

Una forma de tener una idea de la simetría estructural de un cristal es mediante su morfología externa. Un crecimiento cuidadoso de un cuasicristal es mostrado en la figura (2.1), donde se observa un grano de $\text{Zn}_{56,8}\text{Mg}_{34,6}\text{Ho}_{8,7}$ cuasicristalino con forma de dodecaedro. Se aprecia que la simetría pentagonal esta presente en su morfología. En la figura (2.2) se muestra una imagen tratada por análisis de Fourier del escaneo por *Scanning Tunneling Microscopy (STM)* de la superficie del cuasicristal AlPdMn que posee simetría icosaédrica. La disposición pentagonal es mostrada y podemos apreciar que presenta un ordenamiento a largo alcance. Sus átomos siguen una regla de formación bien definida, existiendo una correlación estructural que se mantiene con la distancia. Las líneas blancas forman lo que se denomina un teselado bidimensional de Penrose (tipo P1 [38]). Los teselados de Penrose se caracterizan por poseer aperiodicidad y presentar autosimilitud.

De esta manera tenemos que la figura (2.1) nos muestra que la estructura de los cuasicristales tiene un orden a largo alcance (que se hace visible en su morfología externa), mientras que la figura (2.2) indica una disposición local ordenada que se extiende en todo el sólido, pero sin seguir una simetría de traslación. Apartir de esto se comienza a identificar la aperiodicidad a largo alcance y la presencia de una estructura ordenada local como características del cuasicristal. Se espera que estas cualidades asociadas a su disposición atómica [40] sea la responsable de otorgar a los cuasicristales, propiedades físicas nuevas que lo diferencien de las otras fases de la materia (cristalina y amorfa).

Los cuasicristales se presentan como aleaciones binarias, ternarias ó cuaternarias. Entre las componentes que aparecen mas frecuentemente en un cuasicristal se tiene el aluminio, elemento caracterizado por ser un buen conductor de electricidad y calor. Sin embargo algunos cuasicristales basados en aluminio tienen una alta resistividad (por ejemplo i-AlCuFe, i-AlPdMn, i-AlPdRe e i-AlCuRu, mire [37],[19]). Otro conjunto de elementos importantes son los metales de transición

que influyen en las propiedades de transporte de los cuasicristales icosaédricos que los contiene [35],[58].

Una cuestión importante a resolver es si los cuasicristales presentan propiedades físicas que los diferencien de forma clara de los cristales y amorfos, puede ocurrir que si bien su estructura atómica es notoriamente particular, esta no influya de manera relevante en sus propiedades físicas. Así, por ejemplo, se mencionó que cuasicristales como i-AlCuFe presentan alta resistividad, pero ésta es también una característica presente en determinados amorfos. Cuestiones, como si la resistividad del cuasicristal icosaédrico es debida al desorden del sistema como en el caso de los amorfos, son de relevancia actual. Se sabe, por ejemplo, que no sólo la aperiodicidad sino también el orden químico juegan un papel importante [37].

Un hecho interesante es que en el diagrama de fases del sistema Al-Cu-Fe (ver [22]) se observa que el rango de concentración para el cuasicristal es muy reducido en comparación a las fases cristalinas y amorfa [35]. Lo que indica que una pequeña variación en las concentración puede degenerar en un sistema cristalino o amorfo. Por este motivo la preparación se hace delicada y cuidadosa. A continuación detallamos el método de preparación seguido para la síntesis del cuasicristal.

2.1. Síntesis de $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$

La preparación de cuasicristales se puede realizar de diversas formas desde la técnicas de solidificación rápida que sirvió para su descubrimiento en 1984 [67], hasta las técnicas de crecimiento por flujo (método de Czochralski) con los que se obtiene granos cuasicristalinos [75]. También se ha logrado sintetizar cuasicristales por mecanosíntesis [64] y horno de arco que es la técnica que utilizamos en el presente trabajo.

El sistema escogido para sintetizar corresponde a la aleación AlCuFe en fase icosaédrica; esta se caracteriza por ser un cuasicristal termodinámicamente estable, correspondiendo la concentración de mayor estabilidad a $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$ (mire [75]). La fase icosaédrica del sistema AlCuFe presenta propiedades interesantes en el transporte electrónico (mire [35]), uno de las cuales es el incremento de la conductividad con el aumento de temperatura.

El método de preparación se detalla a continuación (mire figura 2.3):

1. Debido a que la síntesis de cuasicristales requiere una gran precisión en las concentraciones de los elementos aleados, se utilizó materiales con una alta pureza: Aluminio al 99.99+ % (Sigma), Cobre al 99.99 % (Umicore) y Hierro al 99.9+ % (Aldrich).
2. Para determinar las masas a utilizar para la estequiometría escogida ($Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$), se usa la relaciones siguientes (Pa corresponde al peso atómico de cada elemento a utilizar):

$$W_{Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}} = 64Pa_{Al} + 23Pa_{Cu} + 13Pa_{Fe} \quad (2.1)$$

$$W_{Al} = \frac{100 \times 64Pa_{Al} \%}{W_{Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}}} = 44,11 \% \quad W_{Cu} = \frac{100 \times 23Pa_{Cu} \%}{W_{Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}}} = 37,34 \% \quad W_{Fe} = \frac{100 \times 13Pa_{Fe} \%}{W_{Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}}} = 18,55 \% \quad (2.2)$$

los porcentajes calculados para cada elemento a medir son mostrados en la ecuación 2.2. La medición se realizó con una balanza analítica cuya lectura mínima corresponde a un

miligramo. Es recomendable usar valores pequeños de masa debido a la técnica de aleación usada (horno de arco). Por lo que es recomendable iniciar la medida de las masas del aluminio y cobre en función de la masa del hierro.

3. Para hacer la aleación es recomendable empastillar las componentes en discos. Debe tenerse cuidado con la fragilidad del hierro, el carácter pegamentoso del aluminio y la poca adhesión y fácil fractura del cobre.
4. El método de Horno de Arco es una técnica que consiste en mantener un arco de corriente eléctrica de gran amperaje sobre las componentes que se desea alear. Una dificultad que se presenta es mantener la homogeneidad de la muestra, por este motivo se utilizan masas pequeñas para las componentes. Debido a que el aluminio se funde en forma mas rápida que las demas componentes, se colocó sobre esta los discos de cobre y hierro respectivamente, buscando que las proporciones de masa no cambien (por ejemplo por evaporación del aluminio). La aleación se lleva en todo momento en un ambiente sobresaturado de argón, sometiendo la muestra al arco de corriente por tres oportunidades.
5. La aleación final tiene la forma de una esfera que es encapsulada en cuarzo en un ambiente inerte (argón). Para ello se utilizó un equipo de soldadura de gas acetileno y oxígeno.
6. El encapsulado en un ambiente de argón se realiza para evitar la oxidación durante el tratamiento térmico. Este se realiza para homogenizar la aleación por difusión solida. El tiempo que se escogio para el tratamiento térmico fue de 164 horas a una temperatura promedio de 700°C.
7. La muestra final fue extraída del horno e inmediatamente sumergida en nitrogeno líquido para asegurar la uniformidad de la muestra.

La aleación cuasicristalina final es pulverizada utilizando una lima tipo bastarda de hierro número 2 y un mortero ágata, ésto con el fin de proceder a la caracterización por difracción de rayos X y espectroscopía Mössbauer, dejando una parte sólida para microscopía electrónica de barrido.

Las muestras del cuasicristal de $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ preparadas en este trabajo son inidicadas en los cuadros 2.1 (sin tratamiento térmico) y 2.2 (con tratamiento térmico), las que son designados como **muestra 1** y **muestra 2** respectivamente.

Muestra 1	Masa (mgr)
Al	553
Cu	467
Fe	231
Total Comp.	1251
Aleación Final	1174
Pérdida	77

Cuadro 2.1: Muestra cuasicristalina sin tratamiento térmico

Muestra 2	Masa (mgr)
Al	227
Cu	457
Fe	540
Total Comp.	1224
Aleación Final	1209
Pérdida	15

Cuadro 2.2: Muestra cuasicristalina con tratamiento térmico de 164 horas a 700°C

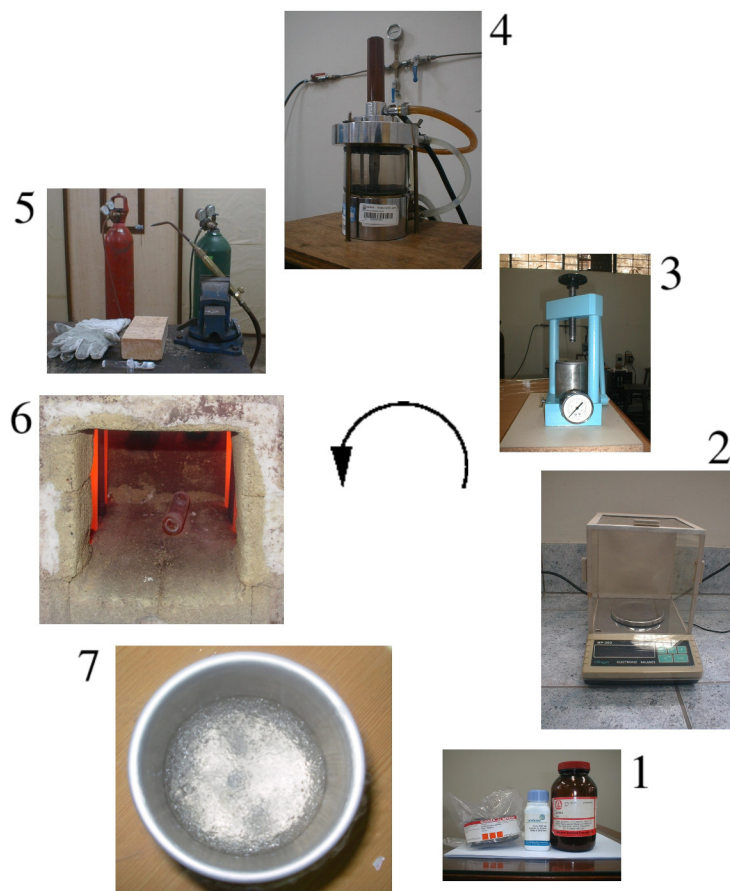


Figura 2.3: Secuencia de preparación del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$

2.2. Caracterización del cuasicristal $Al_{64}Cu_{23}Fe_{13}$

Para el estudio de la muestra sintetizada, se utilizó las técnicas de espectroscopía Mössbauer, microscopía electrónica de barrido y difracción de rayos X, siendo esta última la principal técnica de caracterización del presente trabajo.

- Difracción de Rayos X: durante la interacción de un haz de rayos X con los átomos de una red cristalina ¹, este se refleja sin modificar su longitud de onda, pero con una diferencia de fase que depende de la posición de cada átomo [61]. La difracción de rayos X consiste básicamente en un proceso de interferencia constructiva de ondas electromagnéticas, producido en muy estrictas y bien definidas direcciones del espacio [15].

El equipo utilizado corresponde a un Difractómetro Miniflex - Rigaku, con tubo de rayos X de Cu y sin monocromador. El método de difracción empleado corresponde al del polvo cristalino, el cual se basa en dos condiciones experimentales: el empleo de una radiación monocromática y una muestra constituida por un polvo o agregado policristalino (idealmente desorientados al azar uno respecto al otro)[15].

Los datos fueron tomados en el Laboratorio de Rayos X de la FCF-UNMSM, con una radiación $K\alpha_1$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), en el rango de 20° a 100° con un paso de 0.02° y tiempo de exposición de 8s por paso.

- Espectroscopía Mössbauer: consiste en la emisión y absorción resonante de fotones γ por núcleos sin pérdida de energía debido al retroceso del núcleo. Esta técnica permite obtener información de los enlaces químicos y determinar el estado de ionización de cationes [61]. Se utilizó un espectrómetro convencional de Mössbauer por transmisión. La fuente empleada corresponde a Co^{57} en una matriz de Rh con una actividad de 25mCi. Las medidas de Mössbauer se tomaron en el Laboratorio de Espectroscopía Mössbauer de la FCF-UNMSM. El ajuste de los espectro se llevó a cabo con el programa Normos.
- Microscopía electrónica de barrido: Al incidir un haz de electrones (electrones primarios) sobre la superficie de la muestra este es dispersado produciendo una gran variedad de interacciones. Cuando el haz de electrones primarios es dispersado inelásticamente se produce una emisión de electrones secundarios (formados al arrancar electrones de la banda de conducción en metales) cuya energía es menor que 50eV. Un desplazamiento del haz de electrones primarios a lo largo de la muestra junto con la detección de los electrones secundarios, nos da una topografía de la superficie correspondiendo las zonas más claras o tridimensionalmente más brillante a regiones donde existe mayor concentración de electrones (que suelen ser vértices o aristas) y las más oscuras a valles o huecos (por más detalles revise la referencia [61]).

Las imágenes de microscopía electrónica de barrido fueron registradas en ultra alto vacío empleando un haz de electrones acelerados a un potencial de 30KV, utilizando un microscopio electrónico digital de barrido SEM xl 30 TMP New Look de Phillip del Laboratorio

¹ Aquí entendemos como cristal a una estructura periódica o aperiódica.

de Microscopía Electrónica de la Facultad de Ingeniería Geológica, Minera, Metalúrgica y Geográfica de la UNMSM.

2.3. Resultados de Espectroscopía Mössbauer y Microscopía Electrónica de Barrido

La espectroscopía Mössbauer permite el estudio del ambiente químico local de los átomos de hierro en el cuasicristal, así nos permite tener información sobre la presencia de fases de hierro en la muestra. De esta forma tenemos que los espectros Mössbauer sin tratamiento térmico (figura 2.4) y con tratamiento térmico (figura 2.5) no muestran la presencia del sexteto característico de la fase hierro magnético, por lo que su contribución al espectro total es despreciable. El doblete que se muestra en los espectros de Mössbauer nos indica un comportamiento paramagnético para las 2 muestras.

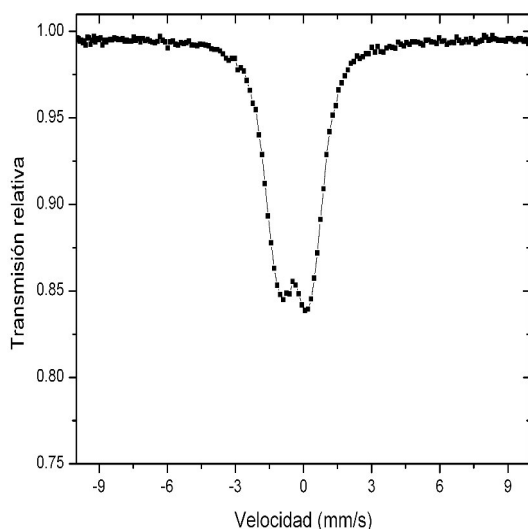


Figura 2.4: Espectro Mössbauer del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (muestra 1: sin tratamiento térmico)

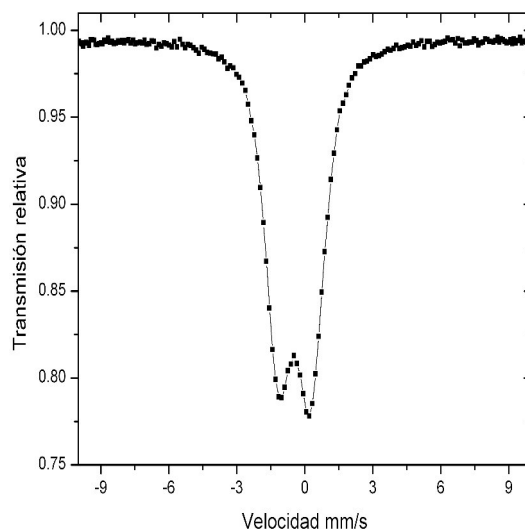


Figura 2.5: Espectro Mössbauer del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (muestra 2: con tratamiento térmico)

Mientras que la muestra sin tratamiento térmico fue enfriada a temperatura ambiente (con la posibilidad de producir cristalización y la presencia de otras fases), la muestra con tratamiento térmico fue enfriada en nitrógeno líquido inmediatamente después de la salida del horno (ver paso 7 de la figura 2.3). Diferencias en la formación del espectro Mössbauer por el método de preparación son reportadas en [24].

El efecto del tratamiento térmico sobre el cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ fue estudiado por microscopía electrónica de barrido. En la imagen izquierda (figura 2.6) se observa un grano en proceso de formación del cuasicristal sin tratamiento térmico, cuya cara marcada con líneas amarillas presenta una forma pentagonal asimétrica (la barra blanca indica un tamaño menor a $10\mu\text{m}$). Por

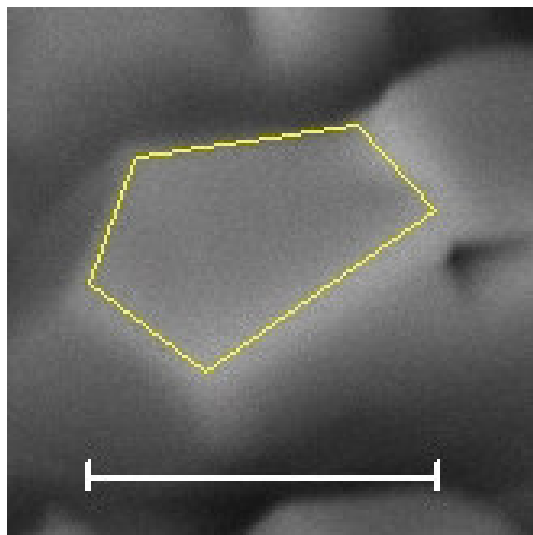


Figura 2.6: Microcopía Electrónica de Barrido del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. La escala corresponde a $10\ \mu\text{m}$ (muestra 1: sin tratamiento térmico)

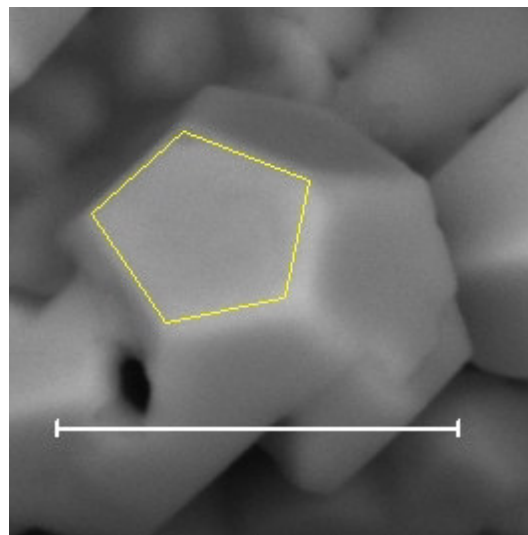


Figura 2.7: Microcopía Electrónica de Barrido del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$. La escala corresponde a $15\ \mu\text{m}$ (muestra 2: con tratamiento térmico)

otro lado en la imagen derecha (figura 2.7) se visualiza un grano mejor formado del cuasicristal con tratamiento térmico, cuya cara presenta mejor simetría pentagonal (la barra blanca indica un tamaño cercano a $15\ \mu\text{m}$).

Resultados similares fueron reportados en [28], con la diferencia que el tamaño de grano cuasicristalino es del orden de los $50\ \mu\text{m}$). Esta diferencia es principalmente debida al tipo de técnica de preparación usada.

2.4. Difracción de Rayos X y Estructura Cuasicristalina

La estructura aperiódica de los cuasicristales generó la necesidad de dar una interpretación al patrón de difracción de rayos X que éstos muestran. Debemos recordar que a diferencia de los cristales las estructuras amorfas no presentan picos de difracción; sin embargo, las estructuras cuasicristalinas sí presentan picos intensos y agudos muy bien definidos. A continuación presentamos los resultados de difractometría de rayos X obtenidos en el presente trabajo.

La imagen izquierda corresponde a la muestra sin tratamiento térmico (figura 2.8) y la derecha al difractograma de rayos X del cuasicristal (figura 2.9). La diferencia en las intensidades es debido a que los datos de la muestra 1 fueron tomados a un paso mayor que 0.04° por un tiempo de $6\ \text{s}$, mostrando sin embargo picos bien definidos.

La existencia de la fase cuasicristalina se hace evidente por la presencia de dos picos de alta intensidad ubicados entre 40° y 50° . Estos se observan tanto en la figura 2.8 como en 2.9, siendo característicos de la estructura icosaédrica que conforma al cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Fe}_{23}\text{Cu}_{13}$ y que también están presentes en otras fases icosaédricas como AlPdMn y AlPdRe [39]. En la

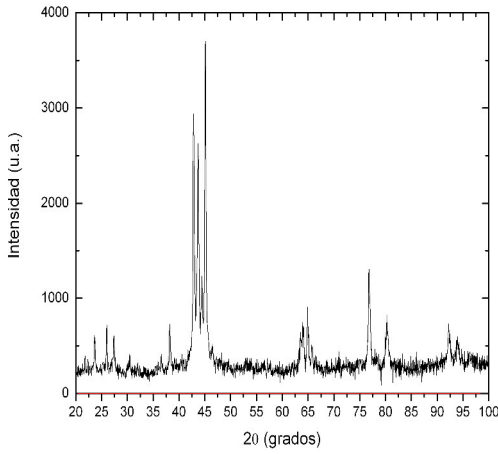


Figura 2.8: Difracción de rayos X del cuasi-cristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (muestra 1: sin tratamiento térmico)

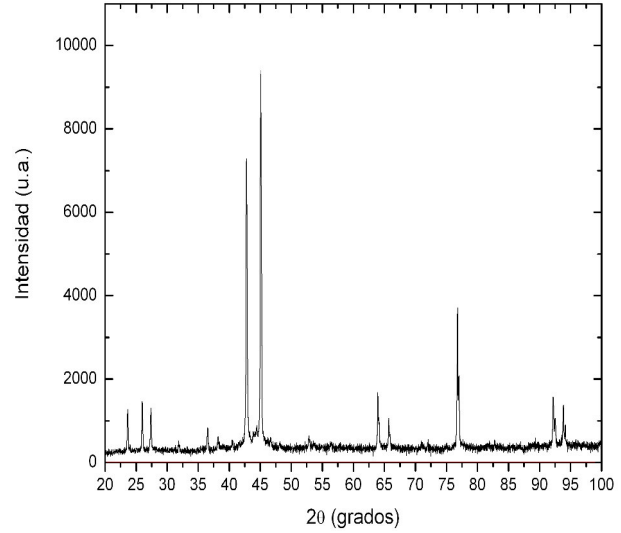


Figura 2.9: Difracción de rayos X del cuasi-cristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (muestra 2: con tratamiento térmico)

muestra sin tratamiento térmico (figura 2.8) se puede identificar la presencia de otras fases por la existencia de dos picos de difracción ubicados entre los picos de más alta intensidad. Se propone la presencia de dos fases cristalinas $\text{Al}_{13}\text{Fe}_4$ (fase afín al cuasicristal) y la fase $\varepsilon\text{-Al}_2\text{Cu}_3$, que son reportados en otros trabajos similares (ver [41]). Las aleaciones Hume-Rothery, de la que forma parte el cuasicristal, también se caracterizan por la presencia de picos de difracción intensos[71].

2.4.1. Indexación del Cuasicristal

Una de las principales dificultades que se encuentran al estudiar el patrón de difracción del cuasicristal es que la indexación de los picos que éste presenta no pueden ser clasificados con los índices de Miller de la cristalografía clásica. Estos son justamente los que dan información sobre los planos de difracción atómicos. Como se revisará en la sección 5.1, podemos asociar a la estructura cuasicristalina un arreglo periódico cristalino de alta dimensión (hiperred), donde definimos un parámetro de red de 6 dimensiones A_{6D} . A partir de esta hiperred podemos construir una red recíproca en la misma dimensión.

Sea un vector de onda reflejado por la hiperred [23]: $Q = (m_1, m_2, m_3, m_4, m_5, m_6)$, aplicando la matriz de corte y proyección (ecuación 5.4) y considerando que para el espacio recíproco la matriz es multiplicada por $1/A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}$ obtenemos:

$$q_{\parallel} = \frac{1}{A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} m_1 - m_4 + (m_2 + m_5)\tau \\ m_3 - m_6 + (m_1 + m_4)\tau \\ m_2 - m_5 + (m_3 + m_6)\tau \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

$$q_{\perp} = \frac{1}{A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} m_2 + m_5 + (m_4 - m_1)\tau \\ m_1 + m_4 + (m_6 - m_3)\tau \\ m_3 + m_6 + (m_5 - m_2)\tau \end{pmatrix} \quad (2.4)$$

reescribimos las ecuaciones (2.3) y (2.4) considerando $h = m_1 - m_4$, $h' = m_2 + m_5$, $k = m_3 - m_6$, $k' = m_1 + m_4$, $l = m_2 - m_5$ y $l' = m_3 + m_6$

$$q_{\parallel} = \frac{1}{A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} h + h'\tau \\ k + k'\tau \\ l + l'\tau \end{pmatrix} ; \quad q_{\perp} = \frac{1}{A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} h - h'\tau \\ k - k'\tau \\ l - l'\tau \end{pmatrix}. \quad (2.5)$$

Con el fin de simplificar la notación definimos: $N = h^2 + k^2 + l^2 + h'^2 + k'^2 + l'^2$ y $M = h'^2 + k'^2 + l'^2 + 2(hh' + kk' + ll')$ con lo que finalmente tenemos:

$$|q_{\parallel}| = \frac{\sqrt{N + M\tau}}{A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} ; \quad |q_{\perp}| = \frac{\sqrt{\tau(N\tau - M)}}{A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \quad (2.6)$$

con la notación N/M de los índice N y M de la ecuación (2.6) podemos indexar sin ambigüedad cada familia de planos de difracción del cuasicristal (para más detalles sobre el tema de esta sección revise la sección 5.1 y las referencias [23],[28]).

El vector q_{\parallel} corresponde al vector de onda en el espacio paralelo (espacio físico donde ocurre la difracción de rayos X con el cuasicristal) mientras que q_{\perp} corresponde al espacio perpendicular. Para encontrar la dependencia angular del módulo del vector q_{\parallel} partimos del vector de onda Q que incide sobre una hiperred. En forma analoga al caso cristalino tridimensional consideramos

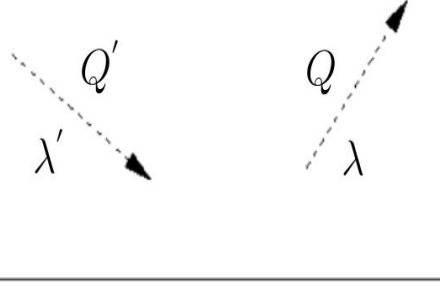


Figura 2.10: Dibujo esquemático de un vector de onda Q de 6 dimensiones incidiendo y reflejándose sobre una hiperred.

una dispersión elástica ($\lambda' = \lambda$) y Q puede escribirse como \hat{s}/λ (donde \hat{s} es el vector unitario en 6 dimensiones en la dirección Q).

Escribimos la diferencia de vectores de onda como: $G = Q - Q'$ donde G es un vector de 6 dimensiones. De esta forma tenemos:

$$G = \frac{\hat{s}_Q}{\lambda} - \frac{\hat{s}_{Q'}}{\lambda'} \quad (2.7)$$

equivalentemente

$$\frac{\hat{s}_{Q'}}{\lambda'} = \frac{\hat{s}_Q}{\lambda} - G \quad ,$$

con lo que

$$\left| \frac{\hat{s}_{Q'}}{\lambda'} \right|^2 = \left| \frac{\hat{s}_Q}{\lambda} \right|^2 + |G|^2 - 2 \frac{\hat{s}_Q}{\lambda} \cdot G.$$

De la condición de dispersión elástica tenemos que los términos cuadráticos se anulan resultando

$$|G|^2 = 2 \frac{\hat{s}_Q}{\lambda} \cdot G$$

Reescribimos la ecuación de la forma:

$$\left| \frac{G}{2} \right|^2 = \frac{\hat{s}_Q}{\lambda} \cdot \frac{G}{2} = \left| \frac{G}{2} \right| \frac{\cos\left(\frac{\pi}{2} - \theta\right)}{\lambda}$$

escogemos $\frac{\pi}{2} - \theta$ como el ángulo formado entre \hat{s}_Q y G , obteniendo finalmente:

$$|G| = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda} \quad (2.8)$$

el módulo $|G|$ tiene dimensión del recíproco de longitud (debido a que λ tiene de dimensión de \AA) por lo que el vector G puede ser expandido en el espacio recíproco $G = (h, k, l, h', k', l')[13]$. Debemos recordar que una condición importante de la difracción de rayos X es que la diferencia de fase de las ondas difractadas: $\Delta\phi = 2\pi G \cdot T$, sea un múltiplo entero de π ($T = (t_1, t_2, t_3, t_4, t_5, t_6)$ es un vector de la red directa 6-dimensional cuyas componentes son números enteros). Así tenemos que:

$$\Delta\phi = 2\pi(g_1 t_1 + g_2 t_2 + g_3 t_3 + g_4 t_4 + g_5 t_5 + g_6 t_6) = 2\pi n$$

donde n es un entero positivo, por lo que las componentes del vector G son también números enteros. Así tenemos que G es un vector de la red recíproca 6-dimensional.

La consideración que la difracción de rayos X se da sólo en el espacio físico debe entenderse como una primera aproximación, donde consideramos que la contribución de la componente perpendicular q_\perp del vector de onda Q solo se hace notoria en la modulación de las intensidades del patrón de difracción correspondiendo la determinación de la posición angular a la componente paralela q_\parallel (sin embargo existe participación real de la componente perpendicular [32]). De esta manera tenemos la ecuación (2.8) que G sólo tiene componente paralela:

$$|G_\parallel| = \frac{2 \sin(\theta)}{\lambda}. \quad (2.9)$$

Al ser G un vector de la red recíproca, podemos establecer la igualdad entre las componentes paralelas de las ecuaciones (2.6) y (2.9) obteniendo:

$$\frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda} = \frac{2\pi\sqrt{N+M\tau}}{A_{6D}\sqrt{2(2+\tau)}} \quad (2.10)$$

Gracias a que G es un vector de la red recíproca se interpreta θ como las posiciones angulares de los picos de difracción. Aquí λ es la longitud de onda de la fuente utilizada (para el presente trabajo $\lambda_{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$).

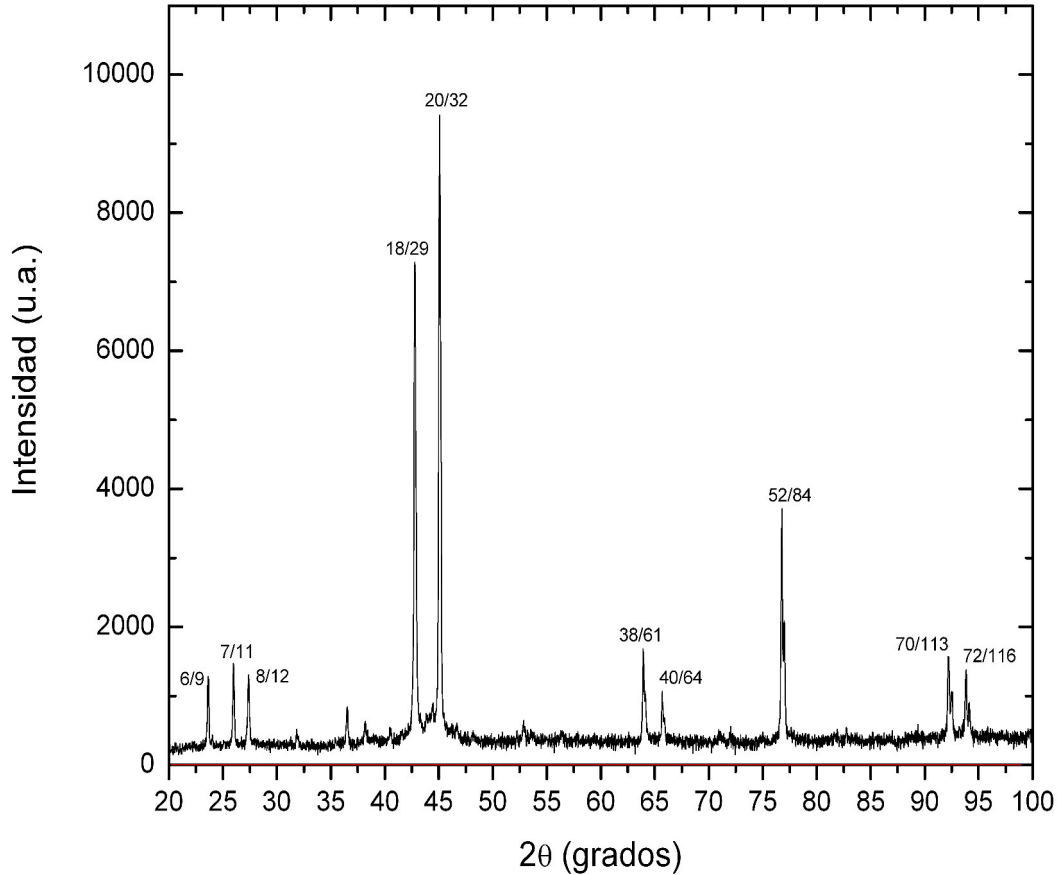


Figura 2.11: Indexación de los picos de difracción del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$

2.4.2. Determinación del parámetro de red 6-dimensional del cuasicristal icosaédrico

Para la determinación experimental del parámetro de red 6-dimensional A_{6D} del cuasicristal sintetizado $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ se utilizó la ecuación (2.10), que relaciona los índices N/M de los picos de difracción con las posiciones angulares obtenidas a partir del difractograma experimental (mire figura 2.11 y cuadro 2.3).

Vector recíproco 6D	2θ	N/M	$\frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$	$\frac{2\pi\sqrt{N+M\tau}}{\sqrt{2(2+\tau)}}$
(0,1,1,0,0,1)	23.64	6/9	1.671	10.59
(1,1,3,1,-1,1)/2	25.98	7/11	1.833	11.63
(0,1,1,0,-1,1)	27.38	8/12	1.930	12.23
(1,1,2,1,-1,1)	42.78	18/29	2.975	18.82
(0,1,2,0,-1,2)	45.06	20/32	3.125	19.79
(1,2,3,0,-1,2)	63.94	38/61	4.319	27.31
(1,2,3,1,-1,2)	65.70	40/64	4.425	27.99
(0,2,3,0,-2,3)	76.78	52/84	5.065	32.02
(1,2,4,1,-2,3)	92.22	70/113	5.878	37.14
(1,3,4,0,-1,3)	93.86	72/116	5.959	37.64

Cuadro 2.3: Vectores de la red recíproca y ángulos 2θ con sus índices respectivos del difractograma del cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (figura 2.11)

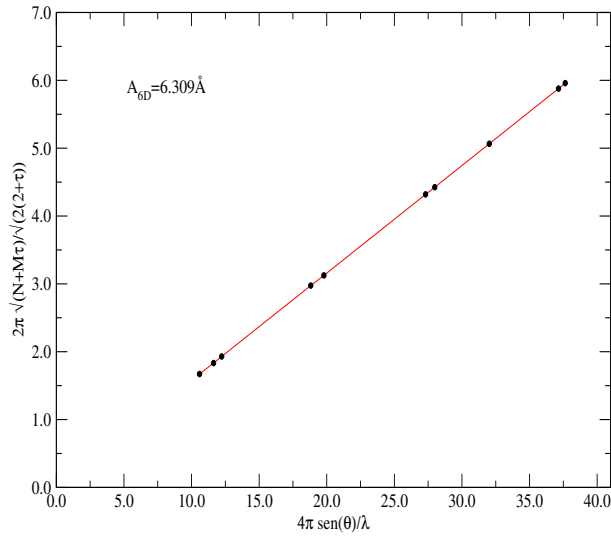


Figura 2.12: Determinación del parámetro de red A_{6D} . El valor es calculado de la pendiente de la gráfica.

Los índices de los picos principales junto con algunos vectores de la red recíproca de la hiperred fueron extraídos de la referencia [23], los valores angulares junto con los índices correspondientes a los picos de mayor intensidad del difractograma (figura 2.11), se encuentran en el cuadro 2.3. Al graficar $\frac{2\pi\sqrt{N+M\tau}}{\sqrt{2(2+\tau)}}$ versus $\frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$, obtenemos del cálculo de la pendiente respectiva el valor del parámetro de red A_{6D} cuyo valor para el sistema estudiado es de $A_{6D} = 6,309\text{Å}$ con un error relativo porcentual $E\% = 0,09\%$ (el valor de comparación corresponde al reportado en la referencia [60]).

2.5. Conclusiones

De los resultados y observaciones hechas en este capítulo podemos concluir:

- Los crecimientos cuidadosos de cuasicristales icosaédricos muestran una morfología con simetría pentagonal. En menor escala estas características son observadas por microscopía electrónica de barrido, en la muestra 2 (cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$).
- El efecto de la preparación en los sistemas cuasicristalinos puede ser monitoreado por medio de la espectroscopía Mössbauer debido a la alta sensibilidad que esta técnica muestra en el estudio del hierro.
- Los difractogramas de rayos X (antes y después del tratamiento térmico), comparados con literatura externa (ver [41], [19]) nos dan claros indicios de la formación de la fase cuasicristalina.
- La determinación del parámetro de red 6-dimensional nos confirma la formación del sistema cuasicristalino $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ cuyo valor corresponde al obtenido por trabajos externos similares.

En resumen, hemos visto que teniendo las consideraciones discutidas en el presente capítulo es posible sintetizar y caracterizar cuasicristales de la misma calidad como las que son reportadas en la literatura.

Capítulo 3

Cantidades relevantes para la conductividad Electrónica

A continuación presentamos algunas definiciones que utilizaremos en el desarrollo del presente trabajo.

3.1. Densidad de Estados

La densidad de estados (en ingles *density of states*, DOS) está definida como el número de estados accesibles por intervalo de energía $\eta(\xi)$, esto es: $\eta(\xi) = d\mathcal{N}(\xi)/d\xi$, donde $\mathcal{N}(\xi)$ es el número de estados accesible. Aplicando esta relación en la ecuación (4.14), bajo la consideración que $(2\pi m/N) = k\mathbf{a}$ (k vector de la red recíproca, \mathbf{a} parámetro de red, N número de átomos de la cadena lineal), obtenemos la densidad de estados para una red periódica unidimensional de átomos

$$\eta(\xi) = \frac{1}{\pi} \frac{1}{\sqrt{4t^2 - (\xi - \epsilon)^2}}. \quad (3.1)$$

La ecuación (3.1) es válida para una banda continua de energía. Para un sistema con niveles discretos de energía tenemos:

$$\eta(\xi) = \sum_{m=1}^N \delta(\xi - E_m) \quad (\delta(\xi - E_m) : \text{Función delta de Dirac}) \quad (3.2)$$

Esta ecuación servirá para calcular la DOS de los sistemas periódicos, cuasiperiódicos y desordenados. Para ello se utiliza las autoenergías (E_m) que resultan de resolver el problema del valor propio (mire 4.16). Debido a limitaciones de carácter numérico, se hace la siguiente aproximación:

$$\eta(\xi) = \sum_{m=1}^N \delta(\xi - E_m) \approx \sum_{m=1}^N \frac{1}{\gamma\sqrt{2\pi}} e^{\frac{-(\xi - E_m)^2}{2\gamma}} \quad (3.3)$$

donde γ controla el ancho de la distribución de Gauss centrada alrededor de E_m .

3.2. Razón de Participación (RP)

La Razón de Participación (RP) indica qué sitios atómicos participan con una amplitud substancial en la función de onda.[35]. Está definida por la expresión:

$$\hat{P}(E_m) = \frac{1}{N} \left(\sum_{n=1}^N |\varphi_n(E_m)|^4 \right)^{-1} \quad (3.4)$$

donde $\varphi_n(E_m)$ es una función de onda. Existen dos casos límites: el primero cuando existe sólo un sitio de la red con densidad de probabilidad $|\varphi_n(E_m)|^2 \neq 0$; tenemos entonces que $\hat{P}(E_m)$ tiende a $1/N$ y cuando $N \rightarrow \infty$ obtenemos $\hat{P}(E_m) \rightarrow 0$. En tal caso se dice que la **función de onda está localizada**. El segundo caso ocurre cuando todos los sitios de la red tienen igual densidad de probabilidad $|\varphi_n(E_m)|^2 = 1/N \forall n$, lo que nos lleva a $\hat{P}(E_m) \rightarrow 1$, lo cual corresponde a una **función de onda extendida**.

Para valores intermedios de la RP se tiene que la función de onda se distribuye en forma compleja dentro del material.

3.3. Conductividad Electrónica

Una propiedad física bien conocida y relacionada al transporte electrónico es la **conductividad** σ . La ley de Ohm se expresa como $\bar{j} = \sigma(\bar{E})\bar{E}$, donde en general σ depende del campo eléctrico externo \bar{E} : $\sigma(\bar{E}) = \sigma_0 + \sigma_1\bar{E} + \sigma_2\bar{E}^2 + \dots$. Sí consideramos un campo eléctrico débil, tenemos: $\sigma(\bar{E}) \cong \sigma_0$, lo cual indica que la conductividad es independiente del campo aplicado por ello su relevancia como propiedad intrínseca del material.

Una característica importante de algunos cuasicristales es que en comparación con los cristales y amorfos, su conductividad se incrementa de forma sensible con la temperatura (mire [19], [35]). El modelo empleado en el presente trabajo debe describir en forma coherente esta característica.

Para estudiar la dependencia de la conductividad σ_0 con la temperatura utilizamos la siguiente expresión (ver [37]):

$$\sigma_0 = \sigma(T) = \int d\xi \sigma(\xi) \left\{ -\frac{\partial f(\xi, \mu, T)}{\partial \xi} \right\}, \quad (3.5)$$

donde $\sigma(\xi)$ es la conductividad espectral (ver [37], [35]) y $f(\xi, \mu, T)$ es la función de distribución de Fermi-Dirac [12].

La conductividad espectral y la densidad de estados están relacionados por medio de la relación de Einstein [21], [26]:

$$\sigma(\xi) = e^2 \eta(\xi) D(\xi) \quad , \quad (D(\xi): \text{Coeficiente de difusión})$$

Se considera para el presente trabajo que $\sigma(\xi)$ depende directamente de $\eta(\xi)$, es decir $\sigma(\xi) = A\eta(\xi)$. En A está contenida la difusividad electrónica que se asume independiente de la energía, con ello la ecuación (3.5) se puede escribir como:

$$\sigma(T) = A \int d\xi \eta(\xi) \left\{ -\frac{\partial f(\xi, \mu, T)}{\partial \xi} \right\} \quad (3.6)$$

Aquí el potencial químico μ se considera igual a la energía de Fermi ξ_F [12].

Capítulo 4

Modelo unidimensional

Una forma de afrontar el problema de describir un sistema físico complejo es mediante los modelos unidimensionales, las cuales deben presentar las características esenciales del sistema bajo estudio. Así tenemos que cristales pueden ser modelados por barreras equidistantes de potencial constante (periodicidad de traslación) como ejemplo se tiene el modelo de Kronig-Penney [33]). Fases amorfas presentan un orden local que decae rápidamente con la distancia, tornándose una estructura desordenada a larga escala. Así, podemos modelar este sistema con barreras de potencial que varíen aleatoriamente manteniendo la periodicidad de traslación (esto se conoce como desorden químico).

El caso de los cuasicristales es algo más complicado, la complejidad en su estructura, ambiente químico y preparación (vistos en el capítulo 2) se hacen características manifiestas de este sistema. Dado que debemos seleccionar qué propiedad es la que conserva mejor la esencia del sistema, escogemos la aperiodicidad estructural de largo alcance, que se manifiesta en el patrón de difracción de rayos X (figura 2.11). Pero si consideramos esto en nuestro modelo significaría no conservar la estructura periódica que hemos preservado en los casos anteriores. Sin embargo la aperiodicidad también se presenta en el ordenamiento químico, en especial aquellos que tienen metales de transición [35]. Esto nos conduce a considerar que debemos modelar un **entorno cuasiperiódico**, utilizando para ello el modelo de Harper, que nos da una regla para la variación cuasiperiódica para el potencial.

Establecer un modelo simple y general que permita comparar y diferenciar los sistemas cristalinos, cuasicristalinos y amorfos es el objetivo del presente capítulo.

4.1. Formación de Sólidos

Conocemos que dos o más átomos se pueden combinar para formar una molécula estable, así se transita del átomo a moléculas y después a sólidos. Para tener una idea sobre la formación de los sólidos, primero pasaremos a estudiar a la molécula diatómica.

4.1.1. Molécula Diatómica Homonuclear

El ejemplo más simple de molécula diatómica homonuclear es la de hidrógeno (H_2); sin embargo, las ideas delineadas a partir de su estudio son aplicables a sistemas similares con un mayor número de átomos.

Suponemos conocido el autoestado y la autoenergía en el estado fundamental para cada átomo de hidrógeno aislado: $|\varphi_1\rangle$, $|\varphi_2\rangle$ y ε_0 . La ecuación de valor propio para la molécula de hidrógeno es:

$$H |\psi\rangle = \epsilon |\psi\rangle \quad (4.1)$$

donde H , $|\psi\rangle$ y ϵ son respectivamente, el hamiltoniano, el vector de estado del sistema y la energía propia de la molécula. Así se obtiene el vector de estado como una combinación lineal de las soluciones del átomo aislado.

$$|\psi_1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle + |\varphi_2\rangle) \quad (4.2)$$

$$|\psi_2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}} (|\varphi_1\rangle - |\varphi_2\rangle). \quad (4.3)$$

Los valores de energía correspondientes a ambos estados son:

$$\epsilon_1 = \varepsilon_0 + t \quad (4.4)$$

y

$$\epsilon_2 = \varepsilon_0 - t \quad (4.5)$$

donde ($i, j = 1, 2$)

$$\langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = \begin{cases} \varepsilon_0 & \text{si } i = j \\ t & \text{si } i \neq j \end{cases} \quad (4.6)$$

El término t representa la interacción entre los átomos y es denominado **parametro de hopping** (debemos indicar que su valor es negativo).

Las ecuaciones (4.2) y (4.4) son las soluciones de enlace (bonding) del sistema. En la figura 4.1(b) mostramos cómo las funciones de onda de los átomos se superponen (línea azul), causando el incremento de la densidad de probabilidad en la zona intermedia (línea roja). Las ecuaciones (4.3) y (4.5) son las soluciones de anti-enlace (anti-bonding). La figura 4.1(a) muestra dichas soluciones (línea azul), en este caso la densidad de probabilidad es menor entre los átomos (línea roja). En la figura 4.1 (izquierda) se observa que la energía de la molécula para el caso bonding es menor que la energía del átomo aislado (ε_0). Esto asegura la estabilidad de la molécula y así la solución enlazante corresponde al estado fundamental. La densidad de probabilidad en forma explícita, para el caso mencionado, está dada por:

$$\rho_b(r) = \rho_1(r) + \rho_2(r) + \rho_{bond}(r) \quad (4.7)$$

donde

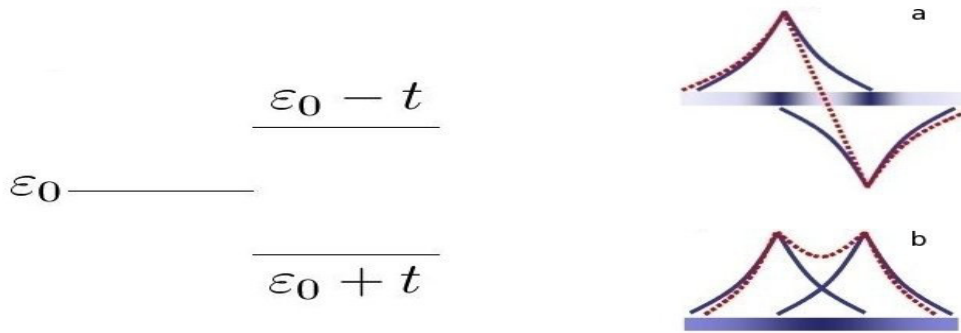


Figura 4.1: Niveles de energía (izquierda) y funciones de onda (derecha) de la molécula de Hidrógeno. Estado antibonding **(a)** y bonding **(b)**

$$\rho_{bond}(r) = 2 \int dr \langle \varphi_1 | r \rangle \langle r | \varphi_2 \rangle \quad (4.8)$$

El término $\rho_{bond}(r)$ representa el enlace de la molécula y proviene de la interferencia de las funciones de onda $\varphi_1(r)$ y $\varphi_2(r)$. Por tanto, podemos afirmar que el enlace químico en la molécula H_2 es una consecuencia de la **interferencia mecánico cuántica** de las funciones de onda de los constituyentes.

4.1.2. De moléculas a sólidos periódicos

La formación de una molécula de átomos de hidrógeno con más de dos componentes no es posible debido a que ésta se disocia. Pero existen compuestos como por ejemplo el polietileno $(-CH_2 - CH_2)-$ que forman una cadena lineal de moléculas. Así, un estudio preliminar de las propiedades de una cadena ideal de átomos de hidrógeno sirve como base para estudiar sistemas mas complejos como es el caso del polietileno.

Una clase importante de modelos unidimensionales son los que discretizan la ecuación de Schrödinger, describiendo el comportamiento de los electrones en la aproximación tight-binding (mire [17]).

Consideraremos una cadena lineal infinita de átomos de hidrógeno, con una separación constante **a** entre átomos, tengamos que $|n\rangle$ corresponde al orbital **S** del átomo **n** (ver figura 4.2). $\{|n\rangle\}$ forma un conjunto completo que sirve como base ortonormal para plantear la solución de la cadena lineal de átomos:

$$|\psi\rangle = \sum_{n=1}^{\infty} \varphi_n |n\rangle. \quad (4.9)$$

Podemos reducir el estudio de la cadena infinita a uno similar de N átomos, añadiendo una condición de frontera periódica. Consideramos la condición de frontera siguiente:

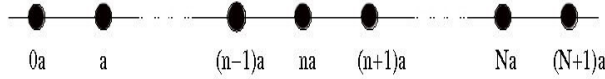


Figura 4.2: Cadena lineal de átomos de hidrógeno. Los puntos negros corresponden a los sitios *atómicos* de la red.

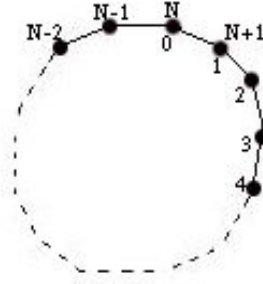


Figura 4.3: Condición de frontera periódica. El sitio N y N+1 se superponen a los sitios 0 y 1

$$\varphi_0 = \varphi_N \quad , \quad \varphi_1 = \varphi_{N+1} \quad (4.10)$$

(ver figura 4.3). Escribimos el estado de la cadena de átomos como:

$$| \psi \rangle = \sum_{n=1}^N \varphi_n | n \rangle \quad (4.11)$$

Remplazando (4.11) en la ecuación de Schrödinger de la cadena de átomos $H | \psi \rangle = \epsilon | \psi \rangle$, se obtiene:

$$H \left(\sum_{n=1}^N \varphi_n | n \rangle \right) = \epsilon \left(\sum_{n=1}^N \varphi_n | n \rangle \right)$$

$$\sum_{n=1}^N \varphi_n H | n \rangle = \epsilon \sum_{n=1}^N \varphi_n | n \rangle$$

multiplicando por un estado $\langle m |$

$$\sum_{n=1}^N \varphi_n \langle m | H | n \rangle = \epsilon \sum_{n=1}^N \varphi_n \langle m | n \rangle \quad ; \quad m = 1, 2, \dots, N \quad (4.12)$$

Esta es la **ecuación secular** para la cadena de N átomos. En forma similar que en la molécula diatómica homonuclear (ecuación 4.6), tenemos que

$$\langle m | H | n \rangle = \begin{cases} \varepsilon_n & \text{si } n = m \\ t & \text{si } n = m + 1 \quad \text{ó} \quad n = m - 1 \\ 0 & \text{en otro caso} \end{cases} \quad (4.13)$$

Aquí ε_n es la energía de sitio y t es el parámetro de interacción, que es diferente de cero solo para los primeros vecinos de cada átomo de la cadena (aproximación tight binding).

Para resolver este sistema de ecuaciones, existen dos vías posibles: (i) solución analítica si $\varepsilon_n = \varepsilon_0 \forall n$ (caso periódico) y (ii) solución numérica.

- La solución analítica (caso periódico) del sistema de ecuaciones (4.12) está dada por

$$\epsilon = \varepsilon_0 + 2t \cos\left(\frac{2\pi m}{N}\right) \quad (4.14)$$

donde $m = 1, 2, \dots, N$.

Las ecuaciones (4.4) y (4.5), que corresponden a la molécula diatómica homonuclear son obtenidas de la ecuación (4.14) para $\varepsilon_n = \varepsilon_0$ y $N = 2$. El incremento de N origina un número mayor de niveles de energía, que forman una banda continua cuando $N \rightarrow \infty$.

Por el momento se ha obtenido una forma de abordar el problema de una **cadena periódica** infinita de átomos. Pero su generalización, por métodos analíticos, para los sistemas que deseamos estudiar (cuasiperiódico y desordenado) se hace dificultoso. Por esta razón se recurre a los métodos numéricos.

- El tratamiento numérico del sistema de ecuaciones (4.12), nos permite considerar casos diferentes al periódico. Utilizando las relaciones (4.13), reescribimos la ecuación (4.12) como:

$$t\varphi_{n-1} + \varepsilon_n\varphi_n + t\varphi_{n+1} = E\varphi_n \quad (4.15)$$

donde se ha tomado $a = 1$ y E es la energía propia del sistema. El **parámetro de hopping** t al igual que en la molécula diatómica es negativo, debido al caracter atractivo del potencial de Coulomb. Sin embargo, su valor (independiente del signo) nos da una medida del grado de acoplamiento entre átomos. Justamente esta característica es la que deseamos incluir en nuestro modelo, por esta razón de aquí en adelante consideramos $t > 0$.

Apartir de la ecuación (4.15), obtenemos la forma matricial de la ecuación de Schrödinger:

$$\begin{pmatrix} \varepsilon_1 & t & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & t \\ t & \varepsilon_2 & t & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ 0 & t & \varepsilon_3 & t & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ 0 & 0 & 0 & 0 & \dots & t & \varepsilon_n & t & \dots & 0 & 0 \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots \\ t & 0 & 0 & 0 & \dots & 0 & 0 & 0 & \dots & t & \varepsilon_N \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \vdots \\ \varphi_n \\ \vdots \\ \varphi_N \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} \varphi_1 \\ \varphi_2 \\ \varphi_3 \\ \vdots \\ \varphi_n \\ \vdots \\ \varphi_N \end{pmatrix} \quad (4.16)$$

Los elementos de $H_{n1} = H_{1n} = t$ representan la condición de frontera periódica (ecuación 4.10). El Hamiltoniano resultante es una matriz simétrica debido a que todos sus elementos

son reales. La energía de sitio ε_n , guarda información del tipo de potencial presente en la red de átomos y t es el parametro de interacción con primeros vecinos.

La diagonalización de la ecuación (4.16) para obtener los autovalores y autofunciones, nos permite tener acceso a las propiedades físicas del sistema. Para realizar dicha diagonalización se emplea un conjunto de subrutinas estandares denominadas Blas [7] y Lapack [8], que son las encargadas de diagonalizar el Hamiltoniano H .

4.1.3. Sistemas Periódicos, Cuasiperiódicos y Desordenados

Como mencionamos en la introducción, nuestro objetivo es presentar un modelo simple y general que aborde las fases cristalinas, cuasicristalinas y amorfas, presentes en aleaciones como *AlCuFe* [19]. Así, consideramos un cristal como una cadena de átomos cuya energía de sitio ε_n es constante. Para el caso cuasicristalino, ε_n varia con una regla de formación bien definida pero no periódica. El Hamiltoniano para el caso amorfo es simulado como una secuencia de energías de sitio que varían aleatoriamente.

Sistema Periódico

Modelamos este sistema, asignando a la energía de sitio ε_n un valor constante:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 \quad , \quad \forall n = 1, 2, \dots, N \quad (4.17)$$

Ver figura 4.4 a). Del estudio de la molécula diatómica, tenemos que ε_0 es la energía del átomo aislado de Hidrógeno.

Sistema Cuasiperiódico

Para modelar el entorno aperiódico de los cuasicristales debemos establecer una regla de formación bien definida que no presente un patrón de repetición (periodicidad). Para ello se estudia dos modelos bastante conocidos: el modelo de Harper y el de Fibonacci.

■ Modelo de Harper

La ecuación de Harper [31] para el sistema estudiado es la siguiente:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 \cos(2\pi n\tau) \quad (4.18)$$

ver figura 4.4 b). Utilizamos esta relación para variar la energía de sitio en cada posición atómica. La cuasiperiodicidad del sistema es establecida cuando τ es un número irracional. Si toma valores racionales como los de la secuencia de fracciones:

$$\tau = 1, \quad \frac{2}{1}, \quad \frac{3}{2}, \quad \dots \quad \frac{F(i+1)}{F(i)} \quad , \quad i = 1, 2, 3, \dots, \quad (4.19)$$

donde $F(1) = 1$, $F(2) = 1$ y $F(i+2) = F(i+1) + F(i)$. Se obtiene una estructura aperiódica limitada que después de un número finito de sitios vuelve a repetirse, formando un cristal con celdas unitarias gigantes (mire [50]). Estos cristales se conocen como aproximantes del cuasicristal. Es interesante notar que cuanto mayor sea el denominador de τ (ecuación 4.19), el tamaño de la celda unitaria se incrementa acercándonos a una red cuasiperiódica ideal. La secuencia (4.19) converge a un número irracional denominado **Número de Oro de Fibonacci**: $(\sqrt{5} + 1)/2$. Si τ adopta este valor obtenemos una secuencia cuasiperiódica en toda la red unidimensional.

■ Modelo de Fibonacci

En las estructuras cuasiperiódicas es frecuente encontrar secuencias de Fibonacci [45]. Uno de los métodos para construir una secuencia de Fibonacci, es considerar dos letras L y S más una regla de sustitución: $L \rightarrow LS$ y $S \rightarrow L$ [9]. Se parte de LS apuntando a S , la siguiente generación es L , siguiendo luego LS y así obtenemos: $LSLLSLLSLLS \dots$

El modelo estudiado consiste en hacer que la energía de sitio (es recomendable que el número de átomos sea un número de Fibonacci) varíe según la secuencia anterior (ver figura 4.5 a). Al igual que el modelo de Harper, el de Fibonacci describe la aperiodicidad del sistema. Sin embargo existen dos características que lo diferencian: la secuencia se presenta en forma directa en los sistemas cuasicristalinos reales [45]; y en virtud a que la energía de sitio toma dos valores bien definidos, podemos añadir a nuestro modelo información sobre el tipo de enlace atómico (esto será motivo de otro estudio).

Sistema Desordenado

El modelo consiste en hacer que la energía de sitio varíe en forma aleatoria (figura 4.5 b). Para ello se añade al término ε_0 de la ecuación (4.17) un valor de energía arbitrario r_n . Se controla el grado de desorden que introducimos al sistema, estableciendo un parámetro W que limita a r_n dentro de un intervalo de energía:

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 + r_n \quad r_n \in \left[\frac{-W}{2}, \frac{W}{2} \right]. \quad (4.20)$$

4.2. Resultados y Discusión

El modelo planteado describe comportamientos globales, no pretende presentar valores que se contrasten en forma directa con los experimentos. Busca describir tendencias que sean verificadas en las mediciones. Por esta razón adoptamos un valor arbitrario para el parámetro de hopping t (en unidades de eV) y hacemos que la energía del átomo de hidrógeno aislado ε_0 sea un múltiplo de este parámetro. Los parámetros fijos que hemos empleado son: número de átomos $N=1000$, parámetro de hopping $t = 1\text{eV}$, $\varepsilon_0 = 2t$ y ancho de la Distribución Gaussiana $\delta = 0,01t$

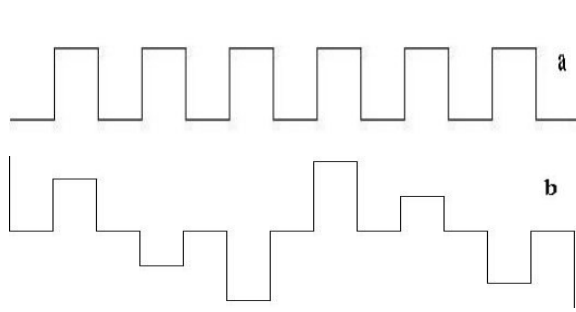


Figura 4.4: Cadena de átomos con energía de sitio a) periódico y b) cuasiperiódico (modelo de Harper)

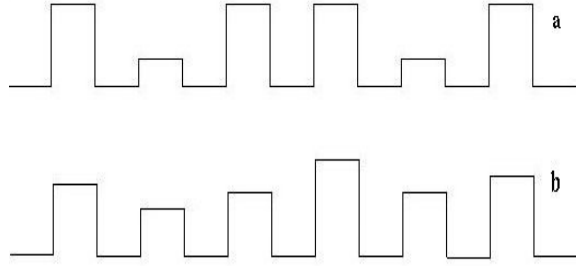


Figura 4.5: Cadena de átomos con energía de sitio a) cuasiperiódico (modelo de Fibonacci) y b) aleatorio

4.2.1. Sistema Periódico

El primer resultado que se presenta, corresponde al cálculo de autoenergías (E_m) (ver figura 4.6 a)). Si comparamos este resultado, con el cálculo analítico (ecuación 4.14) reescrito como:

$$\frac{E_m}{t} = 2 + 2 \cos \left(\frac{2\pi m}{N} \right) \quad (4.21)$$

observamos una correspondencia entre ambos resultados. Así por ejemplo si $m = N$ tenemos que $E_N/t = 4$, valor verificado en la figura 4.6 a). El cálculo numérico de la densidad de estados es mostrada en la figura 4.7 a) (línea negra), en forma análoga al caso anterior este resultado se corrobora con la ecuación (3.1). Debemos señalar que la DOS no presenta zonas de energía prohibida (*gaps*) indicando un gran número de estados accesibles para los electrones de conducción. El valor de razón de participación (figura 4.8 a)) indica la no existencia de estados localizados, pero si la presencia de estados débilmente extendidos. Esto puede ser verificado en la figura 4.9 a), donde se observa una densidad de probabilidad uniforme con pequeña magnitud para un estado con energía ($E_m = 2,0t$). La figura 4.9 a) muestra una secuencia de intensidades (ver cuadro interior) que representa la densidad de probabilidad en cada sitio de la red.

En resumen, a partir de los resultados de DOS y PR, se puede afirmar que la cadena de átomos presenta algunas características propias de los metales, como son el gran número de electrones que participan del transporte electrónico y el carácter extendido de los electrones de conducción.

4.2.2. Sistema Cuasiperiódico

Modelo de Harper

El estudio de un sistema cuasiperiódico parte de la determinación del aproximante más representativo. Esto debido a que un número irracional (como el número de oro de Fibonacci) no puede ser representado en una computadora. Así los valores de la secuencia (4.19) nos sirven para acercarnos a un número irracional de una manera controlada. En la figura 4.10 se muestra cómo la densidad de estados y la autoenergía del aproximante, varían según el valor asignado a

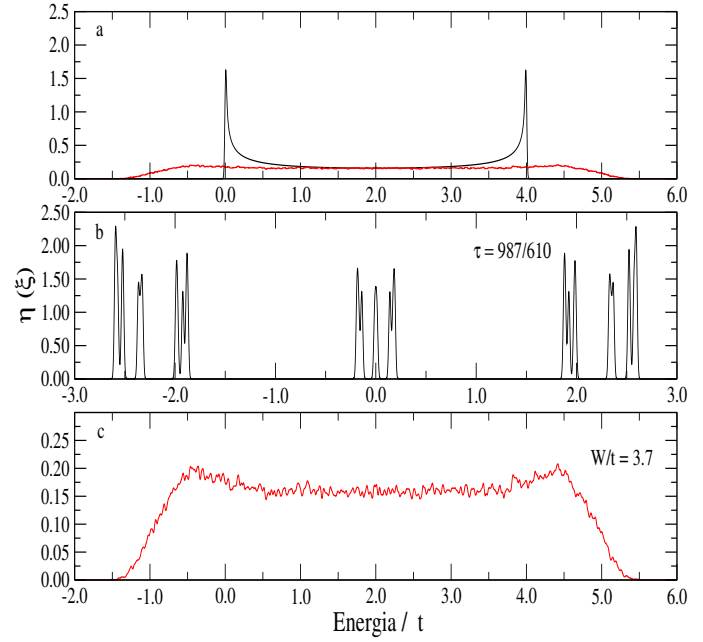
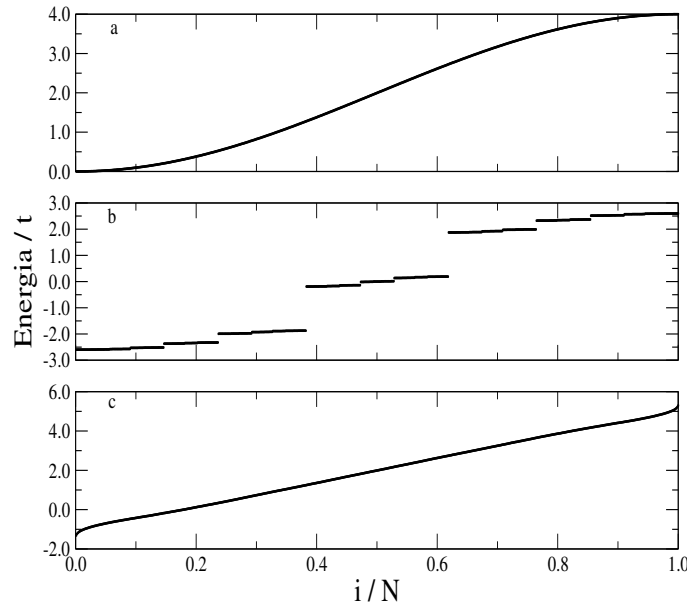


Figura 4.6: Energía/ t versus sitio de la cadena uni- Figura 4.7: Densidad de Estados versus Energía/ t . Sis-
dimensional (normalizado a N átomos). Sistema tema a) periódico, b) cuasiperiódico y c) desordenado.
a) periódico, b) cuasiperiódico y c) desordenado.

τ . Cuando este valor se aproxima más al número $((\sqrt{5} + 1)/2)$, las propiedades del aproximante se hacen más cercanas a la de una red cuasiperiódica ideal. Se encuentra que no existe variación notoria para aproximantes superiores a 610 sitios por celda (ver figura 4.10-d).

En la figura 4.7 b) se observa como la densidad de estados presenta grandes zonas de energía prohibida, esto en comparación a la figura 4.7 a) muestra una clara diferencia entre los sistemas periódicos y cuasiperiódicos. La existencia de amplios *gaps* supone además una naturaleza aislante del sistema cuasiperiódico. Pero la presencia de *gaps* estrechos indican una alta sensibilidad a cambios en su estructura, como por ejemplo el producido por el incremento de la temperatura.

La fractalidad presente en los cuasicristales [34], se manifiesta en la estructura de la autoenergía (figura 4.6 b)) y la DOS (figura 4.7 b)). Por ejemplo en la transición del sistema periódico al cuasiperiódico, después de algunas divisiones la autoenergía muestra tres zonas bien definidas (ver figura 4.10 c)-derecha), si escogemos la zona central observamos que se dividen en tres partes (figura 4.10 d)-derecha) las cuales a su vez se fraccionan en otras tres. El proceso se repite y en el caso ideal no tiene límite. Esta propiedad es denominada autosimilitud y es una característica de los fractales. Un comportamiento análogo es presentado por la DOS.

La razón de participación (figura 4.8 b)), muestra una disminución notoria de su magnitud con respecto al sistema periódico (figura 4.8 a)). Lo que indica una mayor localización de la función de onda del sistema. Sin embargo, la estructura particular que presenta (ver cuadro interior de la figura 4.8 b)) indica que la función de onda se localiza sobre una región limitada de la red (ver figura 4.9 b)). Esta característica de coexistencia de estados localizados con estados extendidos se presenta en sistemas como Al_{12}MT (MT=Fe, Cr, Mn) donde el estado sp del aluminio se acopla

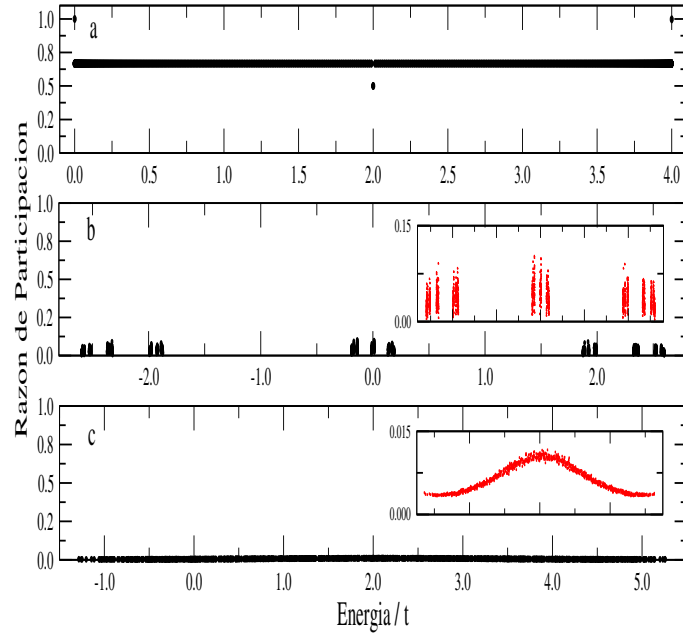


Figura 4.8: Razón de Participación versus Energía/ t . Sistema a)periódico, b)cuasiperiódico y c)desordenado.

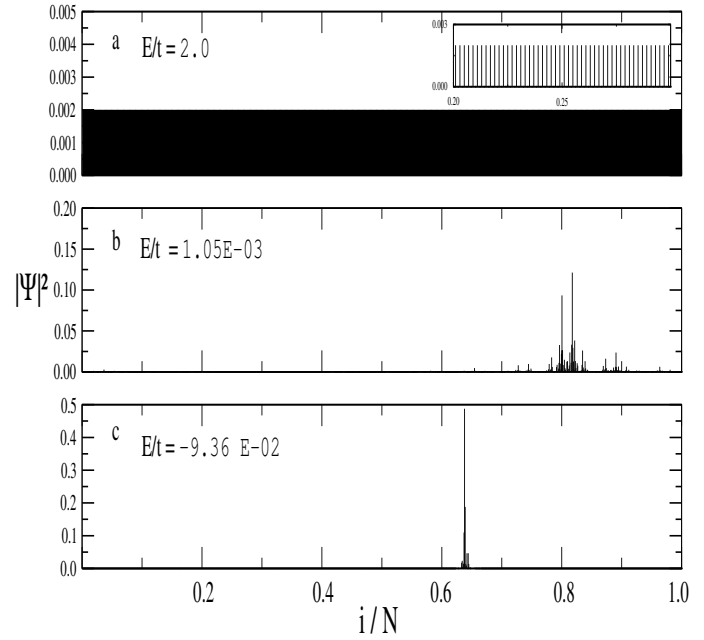


Figura 4.9: Densidad de Probabilidad versus sitio de la cadena unidimensional (normalizado a N átomos). Sistema a)periódico, b)cuasiperiódico y c)desordenado.

con el estado d del Hierro (capítulo 5).

Modelo de Fibonacci

El modelo de Fibonacci es desarrollado sólo para corroborar los resultados obtenidos por el modelo de Harper. Al igual que en el modelo anterior, partimos de la construcción de un aproximante donde el número de sitios por celda corresponde a los números de Fibonacci (1, 2, 3, 5, 8, ...). Para los cálculos presentados se asignan un número de sitios $N = 987$ y valores de $L = 2t$, $S = 1t$ para las energías de sitio.

Comparando los valores de energía (figura 4.11 a)), densidad de estados (figura 4.11 b)), razón de participación (figura 4.11 c)) y densidad de probabilidad (figura 4.11 d)) calculados para la cadena de Fibonacci, con los correspondientes resultados del modelo de Harper encontramos que características generales como la complejidad del sistema son conservadas. Sin embargo la presencia de asimetrías en la formación de gaps (ver figuras 4.11 a) y b)) no presentada en el modelo de Harper, nos señala una diferencia marcada entre ambos modelos. Se reporta discrepancias entre la estructura de banda del modelo de Fibonacci y la de Harper [48], sin embargo trabajos recientes [52] muestran una relación entre los dos modelos. Así, esto es todavía un tema abierto.

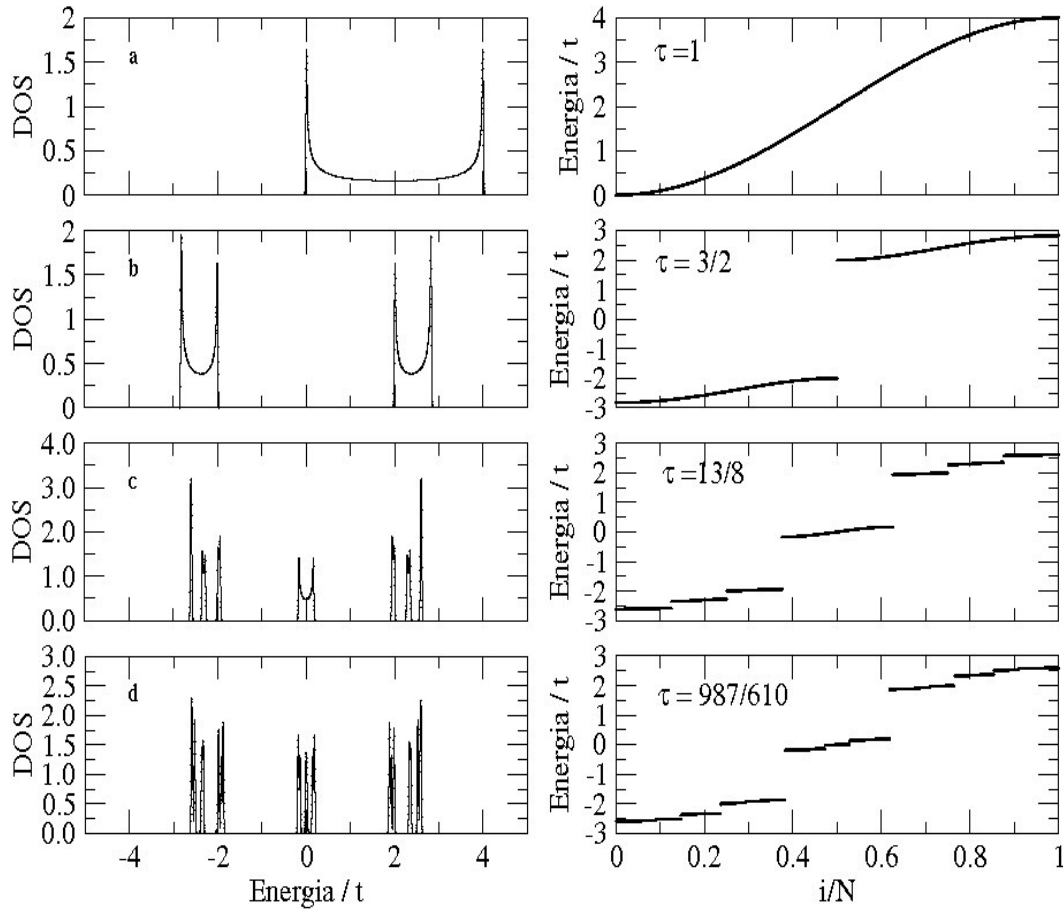


Figura 4.10: Transición Periódico (aproximante) - Cuasiperiódico

4.2.3. Sistema Desordenado

El desorden introducido en la red unidimensional periódica (ecuación 4.20) origina un incremento del rango de energías del sistema (comparar figuras 4.6 a) y c)). Así mismo el desorden produce una disminución de la magnitud de DOS, generando la aparición de estados en nuevas zonas de energía (ver línea roja de la figura 4.7 a)). La figura 4.7 c) muestra detalles de la DOS para el sistema desordenado. El valor de razón de participación (figura 4.8 c)) es próximo a cero, esto indica que la función de onda se encuentra localizada, podemos verificar esto en la figura 4.9 c). La alta localización de la función de onda para el sistema desordenado, que presenta una densidad de probabilidad distribuida en una región limitada de la red (figura 4.9 c)), lo diferencia del caso cuasiperiódico (mire figura 4.9 b) y 4.9 c)).

Estos resultados de baja densidad de estados y alta localización de la función de onda, asociados a los electrones de la cadena de átomos, indican la alta resistividad eléctrica de la red. Esta es una característica muy frecuente en amorfos.

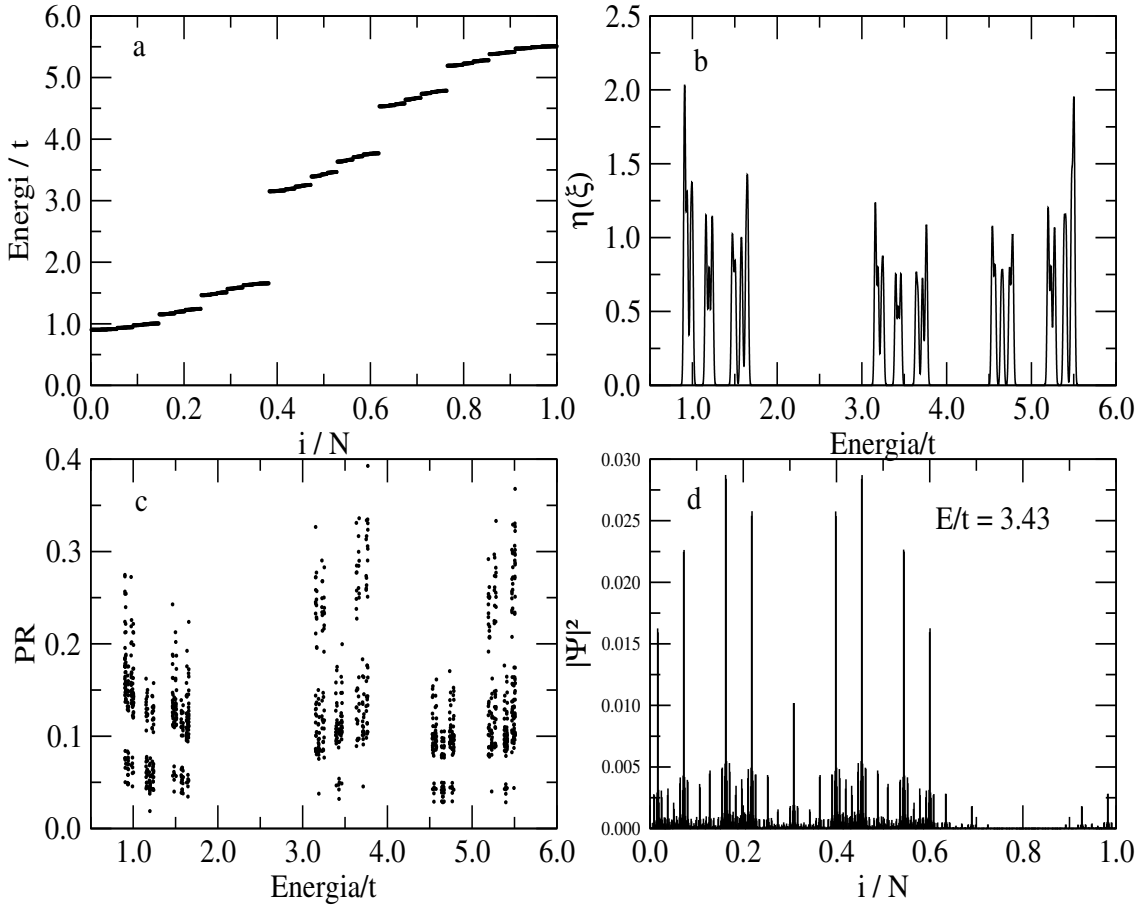


Figura 4.11: Cálculos para la cadena de Fibonacci a) Energía/t versus sitio de la cadena unidimensional (normalizado a N átomos), b) Densidad de Estados versus Energía/t, c) Razón de participación versus Energía/t y d) Densidad de probabilidad versus sitio de la cadena unidimensional (normalizado a N átomos).

4.2.4. Anomalías del transporte en sistemas unidimensionales

A continuación se presenta la dependencia de la conductividad con la temperatura para los sistemas periódicos y cuasiperiódicos. Para ello se utiliza la ecuación (3.6) normalizada a $\sigma(4K)$.

Para los cálculos presentados se utilizan los valores de DOS del sistema periódico (ver figura 4.7 a) y los que corresponden al aproximante de 610 sitios por celda (ver figura 4.7-b). La figura 4.12 muestra la dependencia de la conductividad con la temperatura para distintos valores de la energía de Fermi (ξ_F). La ξ_F aquí es tomada arbitrariamente (ver cuadro interior de la figura 4.12). Observamos una variación de la conductividad con respecto a la temperatura. Para valores de la energía de Fermi: $\xi_F = 2,0t$ y $\xi_F = 2,8t$ se observa que la conductividad se mantiene constante con la temperatura y para $\xi_F = 3,95t$ la conductividad aumenta con la temperatura (el rango de validez de nuestros cálculos es de $4K$ a $150K$, debido a que nuestro modelo no toma

en cuenta la contribución de los fonones en la conducción eléctrica). Si prestamos atención a los valores relativos de conductividad, notamos que la variación mostrada en la figura 4.12 no es representativa. Así para energías entre $\xi_F = 0,5t$ y $\xi_F = 3,5t$ la conductividad se mantiene constante, sólo mostrando una variación para valores de energía cercanos a $0t$ y $4t$. Sin embargo, es importante señalar que esta ligera variación del comportamiento de la conductividad con ξ_F nos da indicios de limitaciones en nuestro modelo, que obedece al hecho de no considerar la información química del sistema (tipo de átomos que conforman la red). Una característica de los cristales (como de los metales nobles) es que ante un incremento de la temperatura la conductividad disminuya en forma importante. Según los resultados obtenidos, esta propiedad no es descrita adecuadamente por nuestro modelo.

En la figura 4.13 se presenta el comportamiento de la conductividad con la temperatura, fijando la energía de Fermi en $\xi_F = 3,95t$ e introduciendo distintos grados de desorden en el sistema, con la idea que al incrementar el desorden en la estructura, la conductividad debe disminuir con más rapidez. Esto no se verifica en ninguno de los valores calculados, pero se observa una conducta oscilatoria de la conductividad para los grados de desorden propuestos (ver figura 4.13). Esto confirma las limitaciones del modelo para predecir el comportamiento de la conductividad en función de la temperatura, para los cristales.

Cálculos similares se hicieron para el Sistema Cuasiperiódico bajo el modelo de Harper. En la figura 4.14 se presentan los cálculos para energías de Fermi de $\varepsilon_F = 0t, 0,05t$ y $0,075t$ (ver cuadro interior de 4.14). Se tiene una fuerte variación en la conductividad para cambios pequeños de energía; así tenemos que para $E/t = 0$ la conductividad permanece constante con una ligera disminución, mientras que para $E/t = 0,05$ y $0,075$ la conductividad se incrementa drásticamente. Podemos considerar estas pequeñas variaciones en la energía de Fermi como un cambio en la composición química (siempre que la estructura del material no varíe en forma importante). Nuestros resultados muestran la sensibilidad del cuasicristal en la composición química (ver capítulo 2). Un resultado muy importante que se desprende de los cálculos se encuentra en que la conductividad se incrementa en forma más pronunciada cuando la energía de Fermi se centra en el *gap*. Se sugiere que una causa para este incremento se encuentra en la estrechez del *gap*, que corresponde a un análogo de la estructura fina que se encuentra en cuasicristales icosaédricos como el AlCuFe [37].

El cuadro interior de la figura 4.15 muestra el cambio en la densidad de estados generado por incluir desorden en la cuasiperiodicidad. Esto se realiza con una modificación de la ecuación (4.18) agregando un valor de energía arbitrario r_n (en forma similar a la ecuación (4.20)) tal que

$$\varepsilon_n = \varepsilon_0 \cos(2\pi n\tau) + r_n.$$

La línea entrecortada de la figura 4.15 indica la energía de Fermi escogida ($\xi_F = 0,075t$) que corresponde al mínimo del *gap* para el cálculo de conductividad. La DOS corresponde a un aproximante de 610 sitios por celda; se observa que el desorden disminuye la densidad de estado y puebla zonas que antes eran regiones de energía prohibida (entorno de la energía de Fermi). Este incremento de estados alrededor de $\xi_F = 0,075t$ induce a pensar que la conductividad debe aumentar. Sin embargo, los resultados de conductividad versus temperatura muestran lo contrario. La conductividad decrece con el desorden (ver figura 4.15).

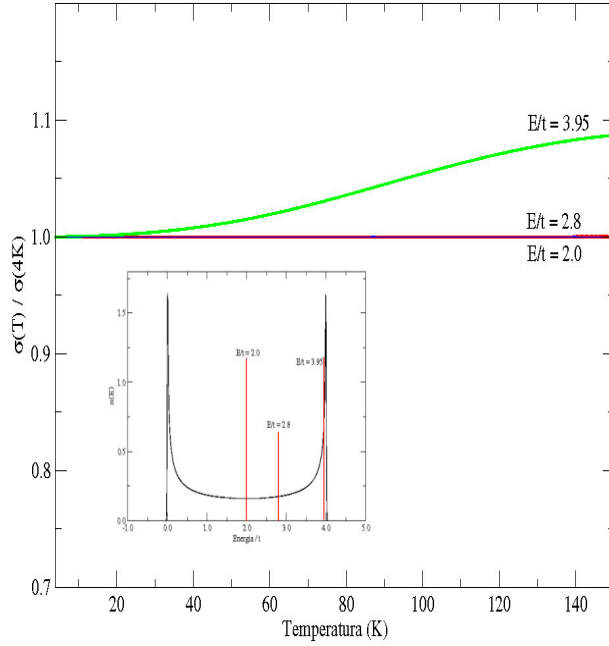


Figura 4.12: Conductividad versus Temperatura para el Sistema Periódico (Variando la Energía de Fermi).

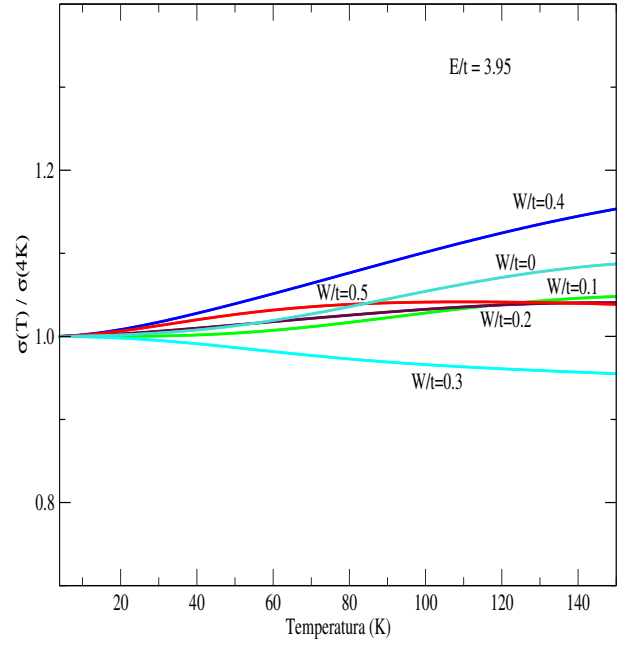


Figura 4.13: Conductividad versus Temperatura para el sistema periodico (Incluyendo desorden en el sistema).

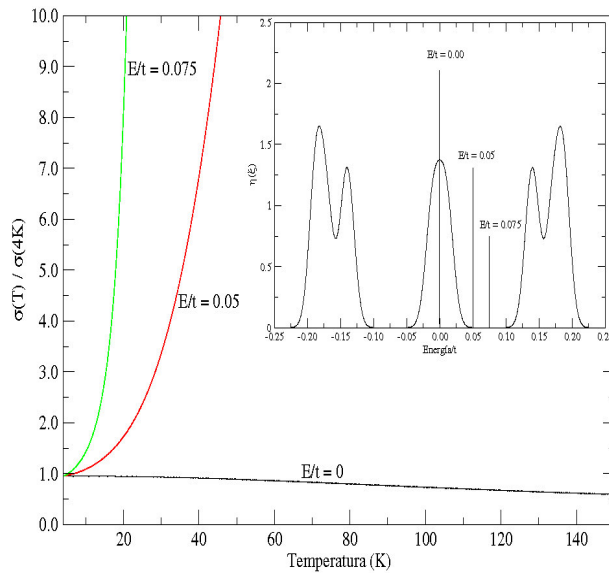


Figura 4.14: Conductividad versus Temperatura para el sistema de Harper (Variando la energía de Fermi).

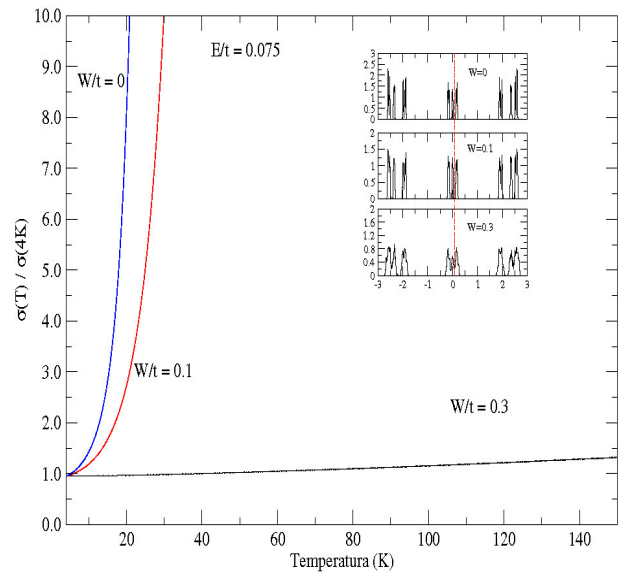


Figura 4.15: Conductividad versus Temperatura, para el sistema de Harper (Variando el parametro de desorden).

Algunos cuasicristales se caracterizan por mostrar un incremento elevado de conductividad con la temperatura, los que presentan metales de transición muestran adicionalmente una alta sensibilidad. El desacople (desorden) de su estructura [37] produce que la conductividad aumente en forma significativa con la temperatura. Debido a la presencia de gaps estrechos en la DOS del sistema cuasiperiódico, variaciones mínimas de ξ_F y W producen resultados muy diferentes, como los observados en la figura 4.14 y 4.15. Aparentemente el desorden destruye la estructura fina del cuasicristal haciéndose notorio esto para $W/t = 0,3$. Así el incremento de la conductividad disminuye rápidamente.

Estos resultados (sistemas periódico y cuasiperiódico) que intentan predecir el comportamiento de la conductividad, muestran para el caso cristalino que el modelo presenta limitaciones, que también permanecen para el cuasicristal. Sin embargo, para este último se presentan resultados interesantes pero que no son concluyentes. Por lo que se hace necesario ampliar el modelo al caso tridimensional y usar teorías como los del cálculo Ab-initio.

4.3. Conclusión

Logramos establecer un modelo unidimensional que describe las propiedades generales (DOS y RP) de los sistemas cristalinos, cuasicristalinos y amorfos, permitiendo una diferenciación clara de estos sistemas.

Los cálculos de la dependencia de la conductividad con la temperatura para los sistemas periódicos y cuasiperiódicos, muestran limitaciones del modelo debido a que carecer de un mecanismo que incluya información química del sistema.

Un resultado importante que debemos señalar es que si bien los modelos unidimensionales (Harper y Fibonacci) para los cuasicristales aparecen como un intento para describir el entorno aperiódico presente, tanto en su estructura como en su ambiente químico, el alcance de este objetivo es limitado: se logra características como autosimilitud, aperiodicidad y complejidad. Sin embargo, no considera en forma concreta cuestiones como la aperiodicidad de la estructura (el parámetro de red a no es constante) y el ambiente químico no permite describir en forma adecuada cuestiones como el comportamiento de la conductividad con la temperatura para el caso de los cuasicristales. Una posible causa de la imposibilidad de predecir el comportamiento de la conductividad con la temperatura, es haber considerado la difusividad independiente de la energía (ξ).

Capítulo 5

Modelo tridimensional

La cuasired atómica propia de los cuasicristales explica el orden de largo alcance de estos materiales [14]. En el capítulo anterior estudiamos la aperiodicidad de largo alcance mediante los modelos unidimensionales identificando su importancia para las propiedades del cuasicristal, sin embargo, al tratar de estudiar la conductividad con este modelo, se presentan dificultades cuyo origen son detallados en el mencionado capítulo. alguna de esas causas es no hacer referencia al orden químico (diferentes elementos) y al entorno local del cuasicristal (señalado en el capítulo 2). Para tener en cuenta estos dos puntos nos basamos en la existencia de *clusters* (agregados de átomos) en los cuasicristales ¹. Estos *clusters* tienen su origen en la interacción de los átomos con sus vecinos próximos (mire [57]).

En particular, el sistema $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ (mire sección 2.1) forma parte de la familia de cuasicristales icosaédricos. Existen claros ejemplos de *clusters* en cuasicristales, así tenemos el *cluster* triacontraedro rómbico, que contiene 44 átomos, presente en sistemas tales como Al-Mg-X donde $X=\text{Zn, Ag, Cu y Pd}$ o en Al-Li-Cu cuasicristalino o sus aproximantes. También se encuentran los *clusters* de Mackay que contiene 54 átomos, que tiene metales de transición como componentes importantes [47]. Bajo el modelo de Cockayne el i-AlCuFe es un cuasicristal formado por *clusters* del tipo Bergmann; formado por 33 átomos, que son diferentes, a los de Mackay.

Sistemas cuasicristalinos tales como el Al-Mn, Al-Cu-Fe, Al-Cu-Ru y Al-Cu-Re forman *clusters* con metales de transición, en los cuales es conocido el efecto de hibridización entre estados "3p" del átomo de Al y el estado "d" de los átomos del metal de transición (tal como Mn, Fe, Ru y Re) [47].

Sin embargo, para este tipo de cuasicristales (formado por *clusters* ya sea de Mackay, Bergmann, triacontraedro rómbico u otro) sobrevive una estructura común: un icosaédro, formado por 12 átomos (generalmente aluminio) y responsable de dar el soporte estructural al cuasicristal. Adicionalmente, se sabe que los cuasicristales presentan importantes anomalías (respecto a sus fases cristalinas) en las propiedades de transporte (ver [62],[72] [35]), siendo una de ellas el incremento de la conductividad con la temperatura. Para el sistema i-AlCuFe (i denota icosaedral) se identifica que el metal de transición juega un papel importante en la conducción (pese a su bajo contenido en la aleación) siendo el responsable de la baja conductividad que este presenta

¹Es importante señalar que también podemos obtener una estructura cuasicristalina de largo alcance construida por *clusters* mediante una simetría inflatoria autosimilar (ver [69], [70]).

a temperatura ambiente (ver [37], [46]); mientras que el cobre es el responsable de la estabilidad del cuasicristal (mire [27]). Ante esto cabe una pregunta: ¿se podrá estudiar adecuadamente la conductividad sólo considerando la estructura icosaedral del aluminio con la presencia del metal de transición? . El presente capítulo tratará de buscar una respuesta a esta cuestión.

Es importante señalar que sólo considerar el *cluster* sin hacer referencia a un entorno global conduce a severas deficiencias. Esto debido a que el *cluster* (por sí sólo) no ofrece información sobre el enlace entre ellos y cómo a partir de estas conexiones se alcanza la aperiodicidad. Tampoco toma en cuenta la presencia de átomos de enlace entre *clusters* (denominados átomos goma) presentes tanto en las estructuras cuasicristalinas como en sus aproximantes [28].

El marco global escogido para subsanar los puntos anteriores se encuentra en el modelo n -dimensional, según el cual las estructuras cuasicristalinas no son mas que proyecciones adecuadas de un cristal periódico n -dimensional. A continuación abordaremos este punto.

5.1. Periodicidad en alta dimensión y método de proyección

Las estructuras cuasicristalinas así como sus cristales afines (aproximantes) pueden ser estudiados por medio de modelos unidimensionales (ver sección 4.1.3). Pero un hecho notable relacionado a la aperiodicidad de los cuasicristales se encuentra en que podemos establecer un isomorfismo entre esta estructura y un arreglo periódico de alta dimensión (hiperred). La idea de un cristal de alta dimensión surge de la necesidad de encontrar un formalismo matemático que permita interpretar y analizar los datos de difracción de los distintos sistemas cuasicristalinos [10]. Es bien establecido que la cuasired de un cuasicristal es construida a partir de una red periódica de alta dimensión. Podemos ver esto en forma sencilla en un cuasicristal bidimensional formado por un teselado de Penrose en dos dimensiones (ver figura 5.1). A partir de cinco vectores podemos generar toda la cuasired bidimensional; así por ejemplo, el punto X puede escribirse como: $\vec{X} = (1)\hat{1} + (1)\hat{2} + (0)\hat{3} + (-1)\hat{4} + (1)\hat{5}$, quedando el punto definido por la coordenada $(1, 1, 0, -1, 1)$. Estos vectores corresponden a la proyección de los vectores base de la hiperred sobre un espacio bidimensional.

En general las redes periódicas de alta dimensión presentan celdas unitarias que denominamos (en analogía con los sistemas cristalinos convencionales) de tipo cúbico simple, cuerpo centrado, caras centradas, entre otros. Para el presente trabajo consideramos una red cúbica simple de 6 dimensiones (es importante indicar que el icosaédro de Mackay es obtenido de una hiperred del tipo cuerpo centrado), cuyos vectores base ortonormales son:

$$\begin{aligned}\hat{e}_1 &= (1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0) \\ \hat{e}_2 &= (0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0) \\ \hat{e}_3 &= (0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0 \ 0) \\ \hat{e}_4 &= (0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0 \ 0) \\ \hat{e}_5 &= (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1 \ 0) \\ \hat{e}_6 &= (0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 0 \ 1)\end{aligned}\tag{5.1}$$

con un parametro de red A_{6D} . La razón para esta elección será detallada más adelante.

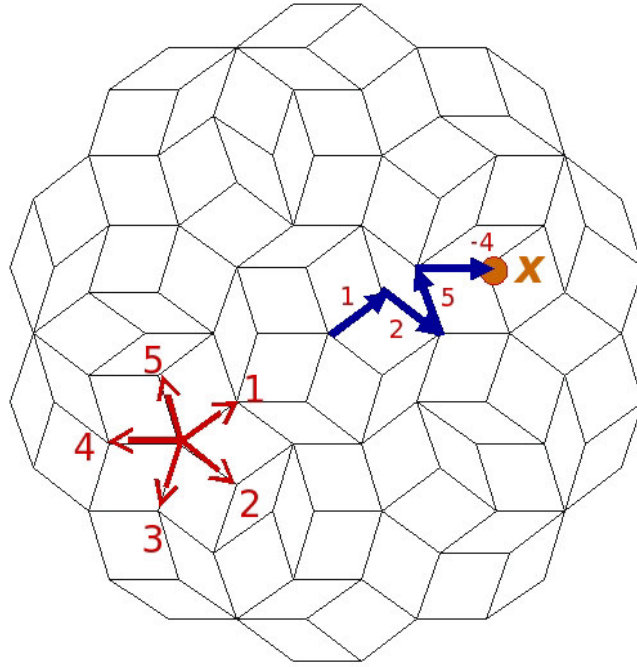


Figura 5.1: Cuasired de Penrose bidimensional. Cualquier punto de la cuasired puede ser descrito en función de cinco vectores base. Imagen tomada de la referencia [49]

5.1.1. Método de corte y proyección

La construcción de la cuasired de un cuasicristal icosaédrico se realiza mediante el corte adecuado de una red periódica de seis dimensiones por una hipersuperficie atómica (ver [47]). El método se basa en la proyección de los nodos de la hiperred sobre E_{\parallel} (denominado espacio paralelo) que es de donde se obtienen las posiciones atómicas (información estructural) del cuasicristal o aproximante. El espacio E_{\perp} perpendicular a E_{\parallel} , denominado por ello espacio ortogonal, contiene las hipersuperficies atómicas (llamadas también ventanas y para nuestro caso en tres dimensiones) que son poliédros como el triacontaedro rómbico (mire [59]) que cortan la hiperred, permitiendo identificar qué nodos de la red de alta dimensión deben ser proyectados sobre E_{\parallel} .

En forma análoga a lo discutido anteriormente para un cuasicristal bidimensional, tenemos que la proyección de los vectores base ortonormales (ecuación 5.1) sobre el espacio E_{\parallel} (en un marco de referencia cúbico [28]) está dado por: $\vec{a}_1 = (1, \tau, 0)$, $\vec{a}_2 = (\tau, 0, 1)$, $\vec{a}_3 = (0, 1, \tau)$, $\vec{a}_4 = (-1, \tau, 0)$, $\vec{a}_5 = (\tau, 0, -1)$ y $\vec{a}_6 = (0, -1, \tau)$. Estos vectores forman un icosaédro (ver figura 5.2) los cuales generan una cuasired similar a la construida por un teselado de Ammann². A partir de estos vectores se obtien una matriz de proyección sobre E_{\parallel} , colocando en las columnas

²Tambien llamado teselado de Penrose tridimensional, el cual se caracteriza por tener como elementos de formación un romboedro prolato y un romboedro oblato [29].

de la matriz las componentes de estos vectores (ver ecuación 5.2).

$$P_{\parallel} = \frac{A_{6D}}{\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \end{pmatrix} \quad (5.2)$$

Ahora, si proyectamos los vectores de la ecuación (5.1) sobre el espacio ortogonal E_{\perp} (para un marco de referencia cúbico) obtenemos: $\vec{b}_1 = (-\tau, 1, 0)$, $\vec{b}_2 = (1, 0, -\tau)$, $\vec{b}_3 = (0, -\tau, 1)$, $\vec{b}_4 = (\tau, 1, 0)$, $\vec{b}_5 = (1, 0, \tau)$ y $\vec{b}_6 = (0, \tau, 1)$ y que forman análogamente a la ecuación (5.2) una matriz de proyección sobre E_{\perp} :

$$P_{\perp} = \frac{A_{6D}}{\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix}. \quad (5.3)$$

El factor $A_{6D}/\sqrt{2(2+\tau)}$ es una constante de normalización [28] y corresponde a un escalamiento propuesto por Cahn (1986) [59].

La matriz P_{\perp} esta asociada a las superficies atómicas de corte y como podemos observar de las figuras 5.3 y 5.4, los vectores \vec{b}_i forman un triacontaedro rómbico (en general la hipersuperficie atómica depende si el nodo de la hiperred es par o impar, representando cada hipersuperficie una especie química; para mas detalles ver [59]).

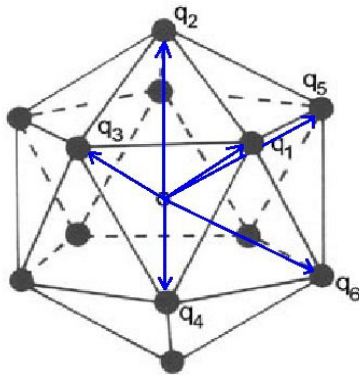


Figura 5.2: Vectores base para el icosaedro

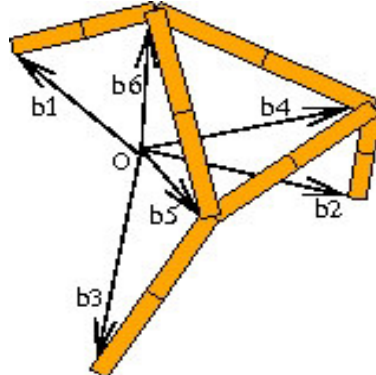


Figura 5.3: Vectores base para el triacontaedro rómbico

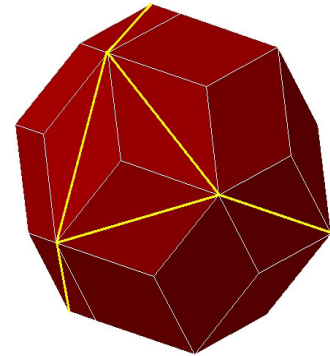


Figura 5.4: Triacontaedro rómbico

Juntando las matrices de las ecuaciones (5.2) y (5.3) obtenemos una matriz 6×6 (ver ecuación 5.4) que aplicada sobre un nodo de la red de 6 dimensiones: $(n_1, n_2, n_3, n_4, n_5, n_6)$ nos da un vector cuyas primeras tres componentes $(n_{\parallel 1}, n_{\parallel 2}, n_{\parallel 3})$ corresponden a la proyección sobre E_{\parallel} y los restantes $(n_{\perp 4}, n_{\perp 5}, n_{\perp 6})$ a la proyección sobre E_{\perp} (corte de la superficie sobre la red de 6 dimensiones) [28].

$$\frac{A_{6D}}{\sqrt{2(2+\tau)}} \begin{pmatrix} 1 & \tau & 0 & -1 & \tau & 0 \\ \tau & 0 & 1 & \tau & 0 & -1 \\ 0 & 1 & \tau & 0 & -1 & \tau \\ -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 & 0 \\ 1 & 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau \\ 0 & -\tau & 1 & 0 & \tau & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \\ n_4 \\ n_5 \\ n_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} n_{\parallel 1} \\ n_{\parallel 2} \\ n_{\parallel 3} \\ n_{\perp 4} \\ n_{\perp 5} \\ n_{\perp 6} \end{pmatrix} \quad (5.4)$$

El corte de la red de 6 dimensiones por la superficie atómica (subconjunto del espacio E_{\perp}) es alcanzada cuando los puntos $(n_{\perp 4}, n_{\perp 5}, n_{\perp 6})$ obtenidos de la ecuación (5.4), pertenecen a la superficie atómica. Cuando esto ocurra los puntos asociados $(n_{\parallel 1}, n_{\parallel 2}, n_{\parallel 3})$ corresponden a las posiciones de la cuasired.

5.1.2. Aproximantes Cuasicristalinos

Existen varias técnicas geométricas para construir un aproximante del cuasicristal; un método sencillo es el denominado de corte o esquilado³. Para construir un aproximante se reemplaza

$$\tau \rightarrow \tau_n \quad , \quad \tau_n = \frac{p}{q} = \frac{F_{n+1}}{F_n}$$

en la matriz 5.3, donde F_n es un número de Fibonacci (mire sección 4.1.3). La cual modifica el entorno de aceptación en la superficie del espacio perpendicular E_{\perp} . De allí la notación $1/1, 2/1, 3/2, \dots$ corresponden a mejores aproximantes de la estructura cuasicristalina.

Se seleccionó una red cúbica n-dimensional, cuya proyección conduce al teselado de Penrose 3D. Esto se hace a pesar que este tipo de teselado no reproduce completamente las posiciones atómicas en el cuasicristal; sin embargo, nos ofrece mediante un corte racional el aproximante cristalino 1/1 del cuasicristal, el cual provee una estructura adecuada que contiene los elementos que deseamos estudiar: *clusters* conteniendo hierro en un entorno icosaédrico de átomos de aluminio ubicados en una red enteramente periódica.

Los aproximantes 1/1 se pueden clasificar en tres tipos de acuerdo al grupo espacial y al tipo de cuasicristal del que proviene (ver tabla 5.1). Un cuasicristal tipo F hace referencia a la presencia de dos *clusters* con composición atómica diferente, mientras que el cuasicristal tipo P esta conformado por *cluster* idénticos o muy similares [47]. Un ejemplo del aproximante 1/1 tipo P con grupo espacial $\text{Im}\bar{3}$ son los sistemas cristalinos $\text{Al}_{68}\text{Cu}_7(\text{Fe}_{1-x}\text{Ru}_x)_{17}\text{Si}_8$ ($0 \leq x \leq 1$) [47], conformado por icosaedros de Mackay. Por otro lado un aproximante 1/1 que proviene del sistema Zn-Mg-Hf [30] (cuasicristal tipo F) es el $\text{Zn}_{85}\text{Mg}_{19}\text{Hf}_6$ (ver figura 5.5), que presenta simetría $\text{Pm}\bar{3}$ (ver figura 5.6) y esta formado por dos tipo de *clusters* icosaédricos uno de Hf (lineas rojas) y el otro de Mg y Zn (linea celeste); los *clusters* son ubicados en forma semejante a la estructura del CICs con un parametro de red de 1.37nm [73]. Los *clusters* que lo forman no corresponden al tipo Mackay sino a un icosaédro de 13 átomos, con características similares al que pretendemos estudiar (sección 5).

³El metodo es llamado en ingles : The shear method

Grupo	Tipo de estructura *	Grupo Espacial	Tipo de cluster	Características
1	P	$Im\bar{3}$	MI RT	Presenta dos clusters idénticos ubicados en el centro y la esquina de la red cúbica.
2	P	$Pm\bar{3}$	MI	Presenta dos cluster casi idénticos ubicados en el centro y la esquina de la red cúbica.
3	F	$Pm\bar{3}$	MI	Presenta dos clusters diferentes ubicados en el centro y la esquina de la red cúbica.

Cuadro 5.1: Clasificación de aproximantes 1/1. El tipo de estructura hace referencia a la clase cuasicristal de donde procede el aproximante[47].

De esta manera el sistema $Al_{12}TM$ (en particular para el $TM=Fe$) se ubica dentro de los aproximantes 1/1 de tipo P con grupo espacial $Im\bar{3}$, conformado por un solo tipo de *cluster* de 13 átomos (12 átomos de aluminio forman el icosaedro con un átomo del metal de transición en el centro).

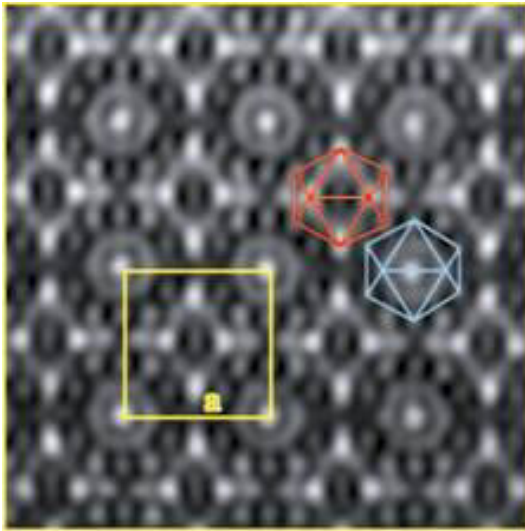


Figura 5.5: $Zn_{85}Mg_{19}Hf_6$. Aproximante 1/1 del sistema cuasicristalino Zn-Mg-Hf. Presenta una estructura tipo F con un grupo espacial $Pm\bar{3}$ [73].

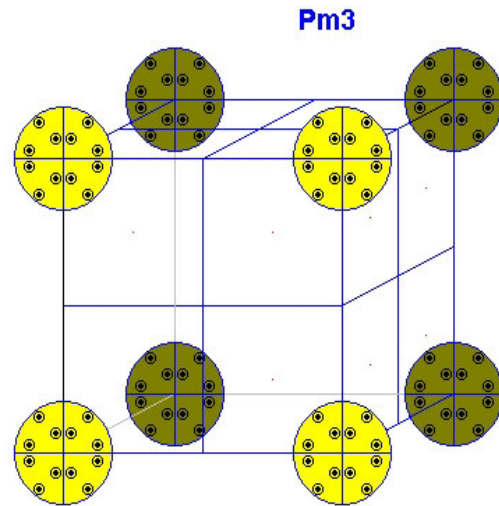


Figura 5.6: Estructura con grupo espacial $Pm\bar{3}$. Imagen tomada de [2]

5.2. Fase $Al_{12}Fe$

El sistema $Al_{12}Fe$ es una superestructura con simetría $Im\bar{3}$ con *clusters* icosaédricos de 13 átomos (ver figura 5.7) que corresponde al aproximante 1/1 de la cuasired de Penrose tridimensional. Esta estructura cristalina cuenta con una celda cúbica de cuerpo centrado en donde se

ubican los *clusters* icosaédricos conformado de 12 átomos de aluminio con un átomo de hierro ubicado en el centro del icosaédro (ver figura 5.7).

En general las aleaciones Al-TM (TM=metal de transición, Fe, Mn, ...) son conocidas por tener una gran variedad de estructuras, muchas de las cuales son complejas y presentan una celda unitaria grande [27]. Así, por ejemplo, tenemos la fase cuasicristalina del AlMn con celda unitaria infinita y los sistemas cristalinos Al_{12}Mn , Al_{12}Co , Al_{12}Cr , Al_6Mn entre otros, algunos de los cuales son fases aproximantes de cuasicristales.

Por otro lado los aproximantes de bajo orden (como el 1/1) experimentalmente son obtenidos en forma maciza y sus composiciones son próximas a los cuasicristales termodinámicamente estables [47] como el $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ [75] que fue preparado en el presente trabajo (ver 2.1).

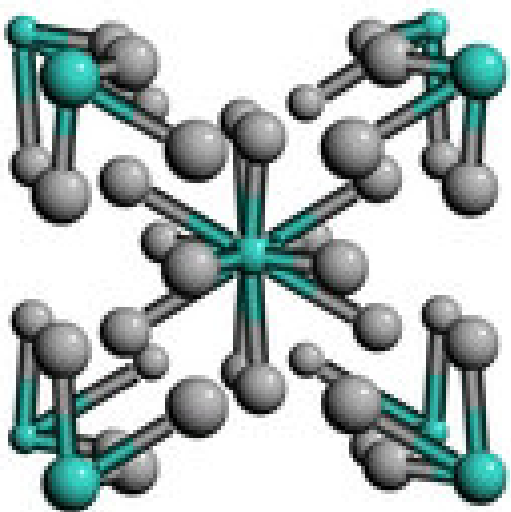


Figura 5.7: Fase Al_{12}Fe metal, el color verde corresponde a átomos de hierro y plomo a los átomos de aluminio. Imagen tomada de [3]

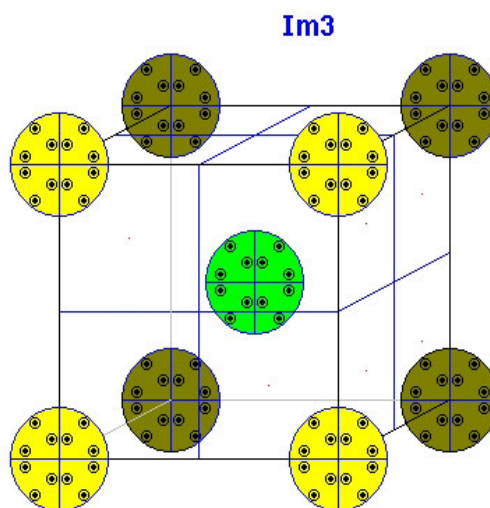


Figura 5.8: Estructura con grupo espacial $Im\bar{3}$. Imagen tomada de [4]

Finalmente debemos indicar que los sistemas Al_{12}MT (MT=metal de transición) cuenta con una celda unitaria de 26 átomos (ver figura 5.7)y un parámetro de red para el Cr y Mn de $7,507\text{\AA}$ y $7,47\text{\AA}$ respectivamente [71]. En el caso de Al_{12}Fe no se encontró reportes de su parametro de red por lo que se tomará un valor cercano a los parametro de red presentados previamente.

5.2.1. Densidad de Estados

Para obtener información de la estructura electrónica del aproximante se realiza el cálculo de la densidad de estados. Es bien conocida que la DOS de los cuasicristales y sus aproximantes presentan *pseudogaps* (depresiones en la densidad de estados) alrededor de la energía de Fermi (E_F). Los *pseudogaps* determinan algunas propiedades físicas, así como la estabilidad del material, en particular de aquellos sistemas llamados Hume-Rothery (como Al_{12}Fe) [71]. Es bien

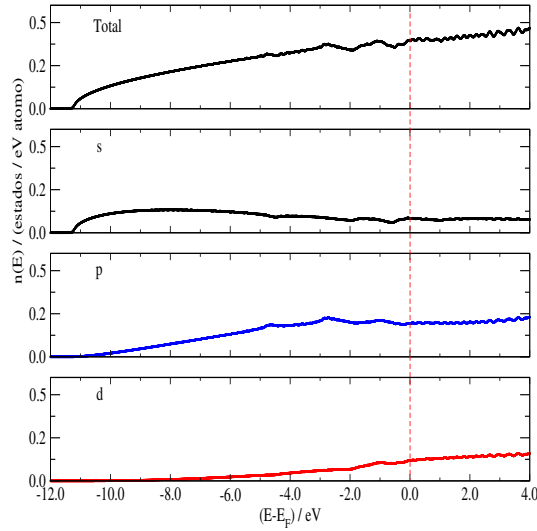


Figura 5.9: Densidad de estados de Al-fcc. La contribución mas importante en la densidad de estados alrededor de la E_F corresponde a la banda p .

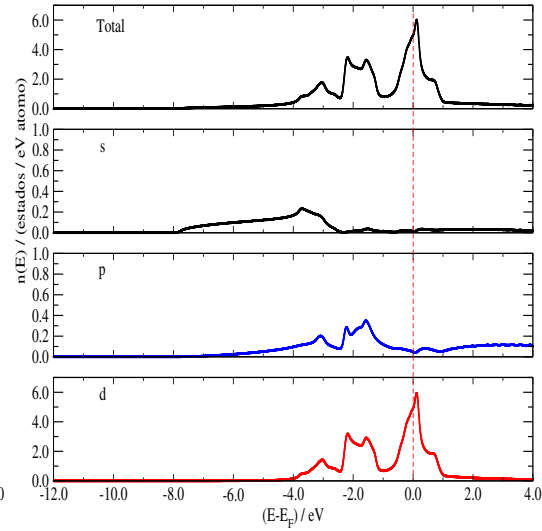


Figura 5.10: Densidad de estados de Fe-bcc. La contribución mas importante en la densidad de estados alrededor de la E_F corresponde a la banda d .

conocido que la formación del *pseudogap* es debido a la interacción de la superficie de Fermi con la zona de Brillouin [46]; un hecho relacionado a esto son los fuerte picos de difracción presentes en el difractograma de rayos X (ver sección 2.11). Sin embargo, los *pseudogaps* no son propios de los cuasicristales pues estan presentes también en las aleaciones amorfas. Una explicación adecuada sobre el origen del *pseudogap* para estos compuestos fue propuesta por Mott (ver [46]).

El metal de transición juega un papel importante en la formación del *pseudogap*, esto lo examinamos mediante la comparación de la DOS de los sistemas Al-fcc (ver figura 5.9), Fe-bcc (ver figura 5.10) y el cristal hipotético Al_{13} (ver figura 5.12) (que presenta simetría $\text{Im}\bar{3}$ con *clusters* icosaédricos de Al de 13 átomos) con la fase Al_{12}Fe (ver figura 5.11). En cada caso se ha calculado respectivamente la densidad de estados para las bandas s , p y d (aparte de la total). Como se observa, existe una fuerte diferencia alrededor de E_F entre las DOS totales de Al-Fcc y Fe-bcc con Al_{12}Fe . En ninguno de los dos primeros casos existe un *pseudogap*. La DOS de Al-fcc se adecúa bien a la aproximación del electrón libre, en cambio la DOS de Fe muestra una alta densidad de estados en la E_F que corresponde a electrones de la banda d , los cuales tienen la característica de estar localizados. Sin embargo, se puede identificar que la DOS de las bandas s , p de Al y d del Fe (con mayor contribución a la DOS total en la E_F) se mantienen en una forma acoplada (mezcla de estados conocido con el nombre de *hibridización*) en el caso del Al_{12}Fe (ver bandas s , p y d figura 5.11). Esto es característico tambien en el sistema cuasicristalino AL-Cu-Fe (ver [47]). Para tener la seguridad que el hierro juega un papel importante en la formación del *pseudogap* y no sólo es efecto de la estructura compleja, se cálculo la DOS del cristal hipotético Al_{13} (reemplazamos el átomo de Fe del centro del icosaedro por Al). Se encontró que el *pseudogap* desaparece solo viéndose oscilaciones alrededor de la energía

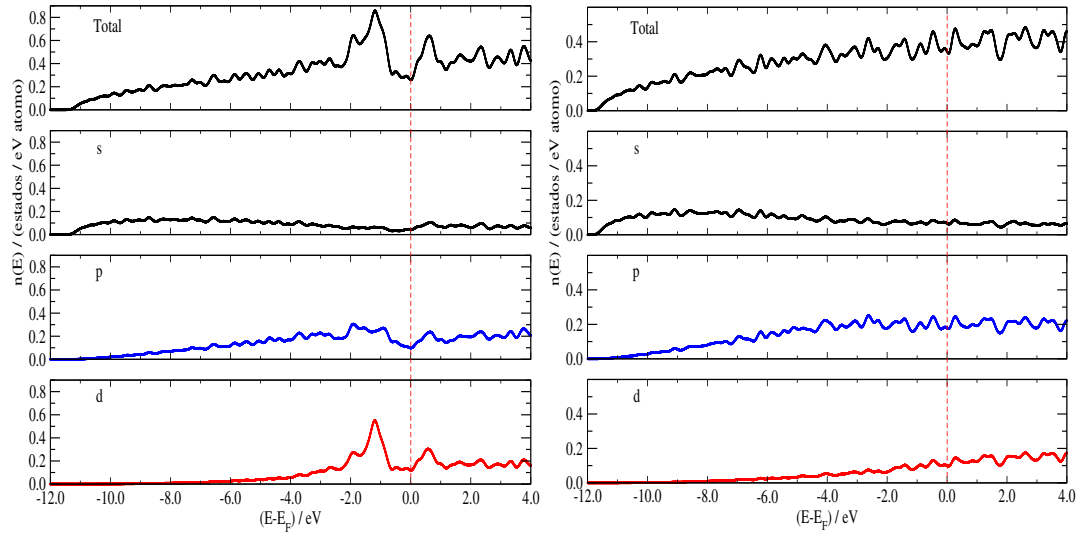


Figura 5.11: Densidad de estados de Al₁₂Fe. Existe un acoplamiento en la densidad de estados alrededor de la E_F entre presencia de oscilaciones artificiales en su las bandas sp y d .
Figura 5.12: Densidad de estados del cristal hipotético i-Al₁₃. Es notoria la DOS.

de Fermi, con lo que el hierro tiene un papel vital en la formación del *pseudogap*. Es importante indicar que la mayor diferencia entre la DOS de Al-fcc y Al₁₃ se encuentra en las oscilaciones que esta última presenta. El origen de estas oscilaciones es aparentemente artificial (producto del cálculo).

Debemos señalar que los cálculos de densidad de estados presentados en el presente capítulo fueron realizados empleando cálculos ab-initio LMTO-ASA (mire apendice A)

5.2.2. Conductividad Electrónica

De la ecuación (3.6) (capítulo 3, sección 3.3) tenemos que la conductividad depende de la energía y temperatura. La conductividad espectral, la relación de Einstein, presentan una dependencia de la DOS (considerando solo la difusividad electrónica constante). Igualmente no se toma en cuenta los efectos de los fonones sobre la conductividad, por lo que nuestro modelo es válido para temperaturas entre 4K y 150K.

La ecuación que utilizaremos para el cálculo de la conductividad es:

$$\frac{\sigma(T)}{\sigma(4K)} = \frac{\int d\xi \eta(\xi) \left\{ -\frac{\partial f(\xi, \mu, T)}{\partial \xi} \right\}}{\int d\xi \eta(\xi) \left\{ -\frac{\partial f(\xi, \mu, 4K)}{\partial \xi} \right\}} \quad (5.5)$$

Aquí el potencial químico μ se considera igual a la energía de Fermi ξ_F [12].

Con el fin de estudiar la conductividad en Al₁₂Fe, primero determinamos el parámetro de red "a". Como ya se ha mencionado no se encontró en la literatura un parámetro de red experimental

para al Al_{12}Fe , por lo que se toma un rango de valores de " a " (ver cuadro 5.2), con el objetivo de determinar la dependencia de la DOS y la conductividad ($\sigma(T)/\sigma(4K)$) con la variación del parámetro de red; esperando no encontrar variaciones significativas. Los cálculos correspon-

Cuadro 5.2: Parámetro de red, energía de Fermi y densidad de estados en E_F para diferentes estructuras cristalinas.

	a (\AA)	a (a.u.)	E_F (eV)	η_F (estado/eV-atomo)
Al (FCC)	4.05	7.65	8.92587	0.395552
Fe (BCC)	2.48	5.63	8.60699	4.969111
Al_{12}Fe				
A_0	6.500	12.283	14.34850	0.158138
A_1	7.239	13.680	10.44965	0.222323
A_2	7.303	13.800	10.14567	0.231329
A_3	7.361	13.910	9.87412	0.240096
A_4	7.371	13.930	9.82546	0.241690
A_5	7.382	13.950	9.77703	0.243323
A_6	7.387	13.960	9.75289	0.244319
A_7	7.388	13.961	9.75048	0.244215
A_8	7.389	13.964	9.74325	0.244524
A_9	7.390	13.965	9.91568	0.243314
A_{10}	7.393	13.970	9.90360	0.243721
A_{11}	7.395	13.975	9.89153	0.244132
A_{12}	7.398	13.980	9.87949	0.244544
A_{13}	7.430	14.040	9.73584	0.249658
A_{14}	7.488	14.150	9.47761	0.259503
A_{15}	7.562	14.290	9.16160	0.273136
A_{16}	8.400	15.874	6.61775	0.536538
Al_{13}	7.49	14.15	9.80294	0.343847

entes a la DOS y la conductividad se muestran en las figuras 5.13 y 5.14 respectivamente. La DOS no muestra una variación apreciable para valores próximos al parámetro de red de fases afines como son Al_{12}Mn (7,47 \AA) y Al_{12}Cr (7,507 \AA) (ver figura 5.13). Pero si nos alejamos de estos valores en un rango de 1 \AA , la DOS varía drásticamente. De esta manera podemos considerar válida la aproximación de la banda rígida para valores cercanos a los parámetros de red del Mn y Cr (ver cuadro interno de la figura 5.14). Un hecho interesante se encuentra en que, el *pseudogap* del Al_{12}Fe se formó para valores próximos al parámetro de red del Mn y Cr, con lo que podría constituir un criterio empírico para buscar aquel parámetro de red que forme de manera óptima el *pseudogap*.

La modificación del *pseudogap* con el parámetro de red se puede entender a partir de un cambio en la posición de los *clusters* que modifica la interacción de la superficie de Fermi con la zona de Brillouin (un indicio de la modificación de la superficie de Fermi es la disminución

de la E_F con el incremento del parametro de red (ver cuadro 5.2)). El cálculo de la conductividad $\sigma(T)/\sigma(4K)$ muestra que no existe un cambio significativo para variaciones pequeñas del parametro de red entorno al parámetro del manganeso y cromo (ver figura 5.14).

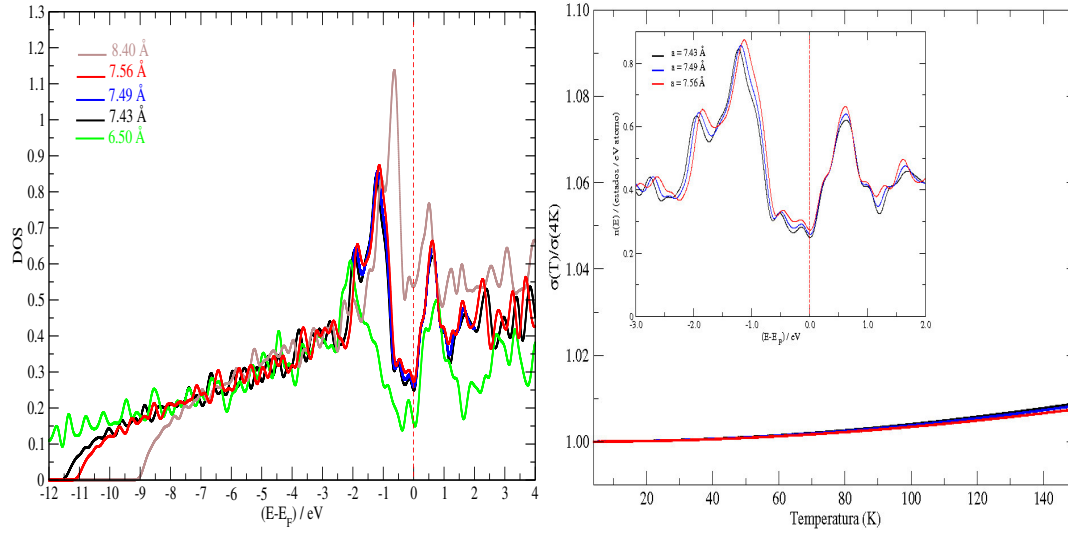


Figura 5.13: El incremento del parámetro de red comprime la forma de la DOS y grandes del parámetro red a de forma aumenta el valor de la DOS en la E_F . Lo contrario ocurre cuando decrece el parámetro de red.

Figura 5.14: Para variaciones no muy grandes del parámetro red a de forma válida, la variación de la conductividad con la temperatura no es apreciable.

Pero debemos recordar, lo que determina la formación del *pseudogap* es el hierro como queda comprobado en el cálculo de la DOS de Al₁₃ (figura 5.12). Una comparación de la conductividad en función de la temperatura para Al₁₂Fe y Al₁₃ es mostrada en la figura 5.15, donde se tiene que la presencia del hierro incrementa la razón de crecimiento de la conductividad. El ligero crecimiento de la conductividad en Al₁₃ nos da nuevamente indicios que la estructura icosaédrica contribuye directamente sobre la conductividad. El aluminio que forma la estructura influye sobre la superficie de Fermi, pero la interacción de ésta con los planos de Bragg no es lo suficientemente fuerte para abrir un *pseudogap*, pero si lo necesario para generar alguna de las oscilaciones que se muestra en su DOS (ver figura 5.12). Esto reafirma la importancia del metal de transición (hierro) en la formación del pseudogap y en la conductividad eléctrica. Se remarca que tanto la construcción del plano de Bragg y la formación de la superficie de Fermi, dependen de la estructura como de las componentes químicas (metal de transición).

Sin embargo, se requiere más cálculos para definir en forma precisa la existencia de oscilaciones entorno a la E_F que sean de naturaleza física y no artificios del cálculo (figura 5.12).

Hasta el momento debemos rescatar que la conductividad eléctrica para el Al₁₂Fe, se ve fuertemente influenciada por el *pseudogap* la cual tiene como origen la estabilización Hume-Rothery. Es importante indicar que el efecto de acoplamiento entre la banda p del aluminio y banda d del hierro contribuyen con el incremento del *pseudogap*.

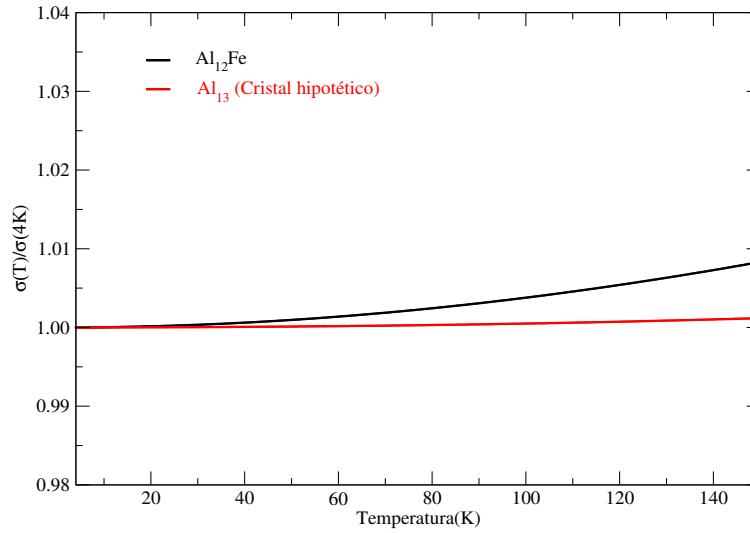


Figura 5.15: La conductividad en función de la temperatura en el sistema $Al_{12}Fe$, comparada con Al_{13} , muestra valores de crecimiento distintos debido al *pseudogap* en el entorno de la E_F que presenta el sistema $Al_{12}Fe$.

Un hecho relevante es el rol de la posición atómica de hierro en la estructura sobre la formación del *pseudogap* [71]. Esto es importante porque el sistema cuasicristalino Al-Cu-Fe, presenta posiciones particulares en su estructura para los átomos de hierro (el espaciado entre Fe sigue una secuencia de Fibonacci) [35]

Los resultados presentados hasta el momento pueden confundir y dar la sensación de un incremento significativo de $\sigma(T)/\sigma(4K)$ con la temperatura. Una comparación entre el sistema $Al_{12}Fe$ y el cuasicristal $Al_{62}Cu_{25,5}Fe_{12,5}$ es mostrada en la figura 5.16. De esta manera se tiene que la conductividad no aumenta significativamente con la temperatura en el sistema $Al_{12}Fe$, sólo muestra un ligero incremento en comparación al cuasicristal. Con esta información podemos responder la pregunta inicialmente planteada en la introducción (capítulo 5). Esto muestra que considerar sólo la estructura icosaédrica de aluminio en presencia del hierro no es suficiente para estudiar adecuadamente la conductividad en el cuasicristal. Es necesaria incorporar nuevas características del cuasicristal.

Antes de continuar debe quedar bien establecido que el origen de las anomalías del cuasicristal icosaédrico Al-Cu-Fe no se encuentra en la formación del *pseudogap*, sino en la presencia de estructuras finas en zonas próximas a la energía de Fermi [37] que no se presentan en los aproximantes 1/1 (salvo algunas excepciones, por ejemplo el modelo de Cockayne para i-AlCuFe 1/1). El origen de esta estructura fina se encuentra en las características previamente estudiadas (*clusters* icosaédricos y la presencia de metales de transición) junto con la existencia de correlaciones entre *clusters*.

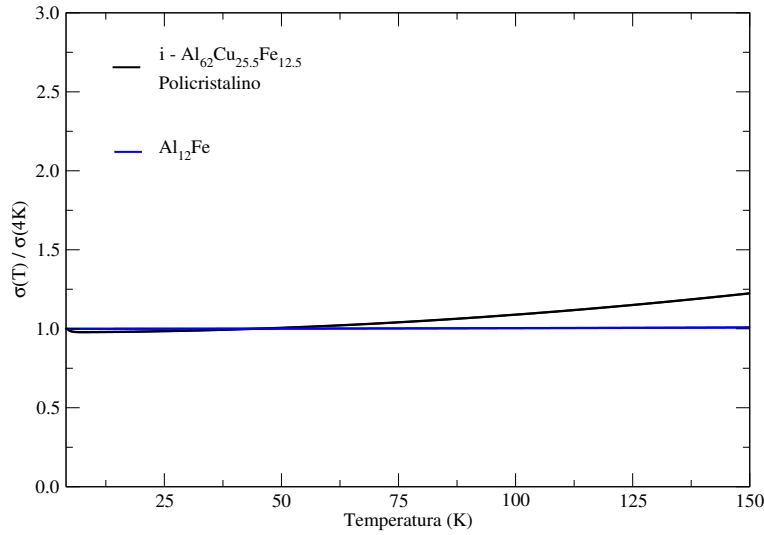


Figura 5.16: Comparación del sistema Al_{12}Fe con el cuasicristal policristalino $i\text{-Al}_{62}\text{Cu}_{25.5}\text{Fe}_{12.5}$. Los valores de conductividad del cuasicristal corresponden a una expresión analítica de la conductividad (revisar [37]).

5.3. Conclusiones

En el presente capítulo se ha buscado identificar el papel del cluster icosaédrico y del metal de transición (hierro) (que forman parte del sistema cuasicristalino Al-Cu-Fe) en la conductividad eléctrica. Para ello se determina la DOS mediante cálculos ab initio (LMTO - ASA, ver apéndice A). Mediante el modelo de Einstein calculamos la conductividad eléctrica en función de la temperatura, variando el parámetro de red, encontrando lo siguiente:

- Existe una clara influencia del parámetro de red sobre la superficie de Fermi (esto se observa en la disminución de la E_F con el incremento del parámetro de red) y la zona de Brillouin (el parámetro de red influye sobre la construcción de los planos de Bragg) de Al_{12}Fe . Esto hace que la interacción entre la superficie de Fermi y la zona de Brillouin disminuya afectando la formación del pseudogap.
- La conductividad eléctrica muestra dependencia de la estructura (*cluster* icosaédrico) y de la composición química (presencia del metal de transición que influye fuertemente en la superficie de Fermi). Esto es evidenciado mediante la formación del *pseudogap* en la DOS, el cual es responsable del comportamiento especial de la conductividad en el sistema Al_{12}Fe .
- Podemos mejorar el modelo tridimensional planteado, buscando mejorar el incremento de la conductividad con la temperatura y considerar la correlación entre clusters
- Modificar el modelo unidimensional teniendo en cuenta esta nueva información. Últimos

trabajos publicados logran considerar estas características (clusters icosaédricos, metal de transición y correlación entre clusters).

- Debemos señalar que otras vías alternativas son considerar un aproximante mayor o añadir al cluster unidad mas capas de átomos (por ejemplo cluster de Mackay y Bergman)

Capítulo 6

Conclusiones y perspectivas

En el presente trabajo de tesis se buscó mediante los modelos unidimensionales y tridimensionales simplificar la estructura del cuasicristal en sus características esenciales, las cuales lo identifican y nos permiten tener un mejor entendimiento de sus propiedades físicas, como es la conductividad eléctrica.

Podemos resumir las conclusiones alcanzadas en los siguientes puntos:

1. La caracterización de la muestra preparada $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$ por las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido, junto con la determinación del parámetro de red 6-dimensional, a partir de su patrón de difracción, verifican la obtención de la fase cuasicristalina.
2. El patrón de difracción de rayos X nos ofrece información de la estructura global del cuasicristal, logrando identificar a través de éste, la aperiodicidad de largo alcance presente en su estructura. Esto se desprende del hecho que podemos indexar los picos de difracción con los vectores de la red recíproca de 6 dimensiones.
3. Se logra establecer un modelo unidimensional que describe las propiedades generales (DOS y PR) de los sistemas cristalinos, cuasicristalinos y amorfos, permitiendo una diferenciación clara de estos sistemas.

Los modelos unidimensionales (Harper y Fibonacci) para los cuasicristales, aparecen como un intento de describir el entorno aperiódico presente en su estructura como en su ambiente químico; siendo el alcance de este objetivo limitado: características como autosimilitud, aperiodicidad y complejidad son alcanzadas. Sin embargo, no considera en forma concreta cuestiones como el ambiente químico y la estructura local no permiten describir en forma adecuada, por ejemplo, el comportamiento de la conductividad con la temperatura.

Uno de los aproximantes cuasicristalino más simples, como es el aproximante 1/1 del teselado de Penrose tridimensional, y que corresponde al Al_{12}TM ($\text{TM}=\text{Fe}$), mantiene en su estructura la información química y el entorno local (*clusters* icosaédricos) que se desean estudiar. A partir de este cristal logramos identificar el papel primordial del metal de transición en la conductividad eléctrica, tanto del aproximante cristalino como del propio cuasicristal $\text{Al}_{64}\text{Cu}_{23}\text{Fe}_{13}$.

De los resultados del modelo tridimensional tenemos que la conductividad eléctrica muestra dependencia en la estructura (*cluster* icosaédrico) y en la composición química (presencia del metal de transición que influye fuertemente en la superficie de Fermi). Esto se evidencia mediante la formación del *pseudogap* en la DOS, el cual es responsable del especial comportamiento de la conductividad en el sistema Al_{12}Fe .

Existe una clara influencia del parámetro de red sobre la superficie de Fermi; esto se observa en los cálculos realizados, donde se tiene que la E_F disminuye con el incremento del parámetro de red. La zona de Brillouin es también afectada por la variación del parámetro de red. Esto hace que la interacción entre la superficie de Fermi y la zona de Brillouin disminuya afectando la formación del *pseudogap*.

Una modificación del modelo unidimensional, considerando la aperiodicidad de largo alcance, el orden químico y un término de correlación, puede aproximarse más en la descripción de la conductividad eléctrica. En últimos trabajos publicados [36] logran considerar estas características (*clusters* icosaédricos, metal de transición y correlación entre *clusters*).

Se puede introducir mejoras en el modelo tridimensional considerando mayores aproximantes cristalinos como el 2/1 o utilizando *clusters* con mayor número de átomos.

Desde el descubrimiento de los cuasicristales en 1982 los modelos unidimensionales han sido utilizados, para buscar una mejor comprensión de las características de estos materiales. Sin embargo, el hecho de plantear un modelo simplificador no se restringe sólo a una dimensión, sino también puede ser llevada a dimensiones superiores con la consideración que estos deben caracterizarse por su sencillez pero a la vez manteniendo las características esenciales del sistema bajo estudio.

Apéndice A

Cálculo Ab-initio

Los cálculos ab initio (a partir de primeros principios) son los que sólo asumen leyes básicas y bien establecidas, no considerando parámetros externos (por ejemplo experimentales) o modelos simplificadores.

A.1. Sistema de Electrones en Sólidos

Un sólido puede entenderse como un gas de electrones sometido a una red periódica de iones, donde se considera la interacción: electrón-electrón, electrón-ion y ion-ion, donde tanto los electrones como iones tienen energía térmica.

Nosotros restringimos nuestro estudio al estado fundamental ($T = 0K$ donde no hay movimiento térmico) porque las propiedades electrónicas no varían significativamente para un sistema con $T \neq 0K$. Por ejemplo la función de Fermi-Dirac muestra una variación pequeña a 300K respecto a $T = 0K$.

El estado del sistema que conforma el sólido puede escribirse como:

$$\Psi(x_1, \dots, x_N, X_1, \dots, X_M) \quad , \quad x_i = (\vec{r}_i, s_i) \quad \text{y} \quad X_i = (\vec{R}_i, S_i) \quad (\text{A.1})$$

donde \vec{r}_i y s_i son respectivamente los vectores posición y el spin de los electrones, de forma analoga \vec{R}_i y S_i son los vectores posición y spin de los iones de la red. Los electrones que están localizados alrededor de los iones establecen fuertes enlaces formando una coraza de electrones. En cambio los electrones más alejados son débilmente ligados al ion y tienden a deslocalizarse en el sólido.

Considerando todas las interacciones del sistema, podemos escribir el hamiltoniano del sólido (en unidades atómicas) de la siguiente manera:

$$H = -\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_l^M \sum_i^N \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} + \sum_{l < k}^M \frac{Z_l Z_k}{|R_l - R_k|} \quad (\text{A.2})$$

donde el primer término de la derecha contiene toda la energía cinética de los electrones y iones.

La aproximación de "Born-Oppenheimer-Näherung" nos permite tratar separadamente a los electrones y iones; esto debido a que los electrones son partículas livianas que siguen el inmediato movimiento de los iones (mucho más pesados). Así primero uno resuelve la estructura electrónica (aproximadamente estacionaria) y luego utiliza la energía hallada del estado electrónico base (fundamental) como función de la configuración ionica, que sirve como una energía potencial para el movimiento de los iones [68].

Así la ecuación de Schrödinger (obtenida apartir de las ecuaciones (A.1) y (A.2)) para los electrones en una configuración ionica dada, se puede escribir de la forma:

$$\left[-\frac{1}{2} \sum_i^N \nabla_i^2 + \sum_{i < j}^N \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_l^M \sum_i^N \frac{Z_l}{|r_i - R_l|} \right] \Psi(x_1, \dots, x_N, X_i) = \varepsilon \Psi(x_1, \dots, x_N, X_i) \quad (\text{A.3})$$

donde la solución esta desacoplada del movimiento de los iones [54].

Si bien la aproximación "Born-Oppenheimer-Näherung" nos permite enfocar nuestro estudio en los electrones, su gran número en el sólido (del orden 10^{23}) y su dependencia de las coordenadas tanto del resto de electrones como de las posiciones de los iones, impide abordar el problema en forma directa. Adicionalmente, debemos recordar que el electrón tiene espín ($s = \frac{1}{2}$), por lo que su función de onda debe cumplir el principio de antisimetría bajo intercambio de coordenadas de 2 electrones, esto es: $\Psi(x_1, \dots, \mathbf{x}_m, \dots, \mathbf{x}_n, \dots, x_N, X_i) = -\Psi(x_1, \dots, \mathbf{x}_n, \dots, \mathbf{x}_m, \dots, x_N, X_i)$ del cual se desprende el principio de exclusión de Pauli. El cumplimiento de este principio, por parte de la función de onda del sistema de electrones, llevó a la formulación del determinante de Slater que expresa la función de onda como una determinante de funciones de onda de un electrón [44].

El problema entonces fue replanteado y gracias al trabajo de Hohenberg y Kohn, en 1965 se halló una solución aceptable que derivó en la **Teoría de la Densidad Funcional** que repasaremos rápidamente a continuación.

A.2. Teoría del Funcional de la Densidad

La Teoría de la Densidad Funcional ¹ tiene como antecedente los trabajos de Thomas (1927) y Fermi (1928), cuya idea básica es usar la densidad electrónica $n(r)$ como una cantidad fundamental en lugar de la función de onda de los N -electrones [44].

$$n(r_1) = N \int \dots \int \Psi(x_1, \dots, x_N, X_i) \Psi^*(x_1, \dots, x_N, X_i) ds_1 dx_2 \dots dx_N \quad (\text{A.4})$$

La densidad electrónica es la probabilidad de encontrar uno de los N electrones en un volumen elemental, para una configuración arbitraria de los $N - 1$ electrones restantes (ver ecuación A.4). De esta manera se reduce el número de coordenadas espaciales de $3N$ a solo 3 ($r = (x, y, z)$), manteniendo toda la información necesaria para determinar el Hamiltoniano del Sistema [63].

¹Una funcional $F[h(r)]$ es una función F de la función $h(r)$ para todos los valores de r [53].

En 1964 Hohenberg y Kohn mostraron que para el estado fundamental el método de Thomas-Fermi puede ser considerado como una aproximación a una teoría exacta, la Teoría de Densidad Funcional (ver [44]). Esta teoría se basa en dos teoremas enunciados a continuación (ver [55]):

- Dado un sistema mecánico cuántico estacionario, cualquier observable (incluida la energía) puede ser calculada (en principio exáctamente) conociendo solamente la densidad del estado fundamental $n(r)$.
- La densidad del estado fundamental puede ser calculada, en principio exactamente, usando un método varacional que involucra solamente la densidad.

El primer postulado es la responsable de la reducción del número de coordenadas espaciales (mencionado anteriormente), mientras que el segundo establece una forma de obtener la densidad en el estado fundamental.

La aplicación de estos teoremas a la determinación de la energía total del sistema, bajo la sujeción que el número de partículas se mantenga, fue realizada en 1965 por Kohn y Sham, quienes después de una adecuada redistribución de la energía del sistema, obtuvieron la ecuación que lleva su nombre:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(r) = \varepsilon \psi_i(r). \quad (\text{A.5})$$

Aquí $\psi_i(r)$ son los orbitales de Kohn-Sham, de los que se obtiene una expresión similar a la ecuación (A.4) para la densidad electrónica: $n(r) = e \sum_{i=1}^N |\psi_i(r)|^2$. El potencial efectivo V_{eff} considera la interacción electron-electron en forma promediada bajo la aproximación del electron independiente (ver [55]).

La expresión (A.5) es muy semejante a la ecuación de Schrödinger; sin embargo esta es obtenida bajo otro punto de vista. La solución es alcanzada por un método autoconsistente debido a que V_{eff} depende de $n(r)$ que a la vez es función de $\psi_i(r)$.

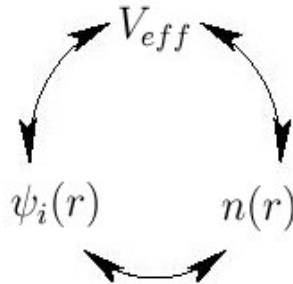


Figura A.1: La autoconsistencia de la solución de la ecuación de Kohn-Sham es producida por la mutua dependencia entre el potencial efectivo V_{eff} , la densidad electrónica $n(r)$ y la función de onda $\psi_i(r)$.

La autoconsistencia en la solución de la ecuación de Kohn-Sham puede ser enfrentada computacionalmente, pero los cálculos que conlleva se hacen muy costosos y su aplicación directa impracticable.

A.3. El método LMTO - ASA

La ecuación de Kohn-Sham expande la función de onda $\psi_i(r)$ en un conjunto conveniente de funciones base y resolviendo la ecuación secular, para los coeficientes en esta expansión y/o para los eigenvalores para el cual ésta tiene una solución. Hay dos caminos que se pueden adoptar: 1) fijando un conjunto de funciones base no dependiente de la energía o 2) estableciendo funciones bases dependientes de la energía [18]. En lo que sigue desarrollamos el método KKR (Korringar-Kohn-Rostoker) que utiliza un conjunto base de funciones dependientes de la energía.

A.3.1. Orbitales Muffin - Tin (MT) y la Aproximación de la Esfera Atómica (ASA)

Debemos establecer antes de continuar con el método KKR, un conjunto de condiciones que la eigenfunción solución ψ_i debe cumplir [66]:

1. La función de onda ψ_i debe ser solución en cada posición del cristal.
2. Si dividimos el volumen en el cristal (separándolos mediante el potencial, ver A.2) la función de onda y sus derivadas deben ser continuas en las fronteras.
3. El número de electrones dentro de la celda unitaria del sólido debe permanecer constante. Por lo que ψ_i debe ser normalizada, es decir $\int_{celda} d^3r |\psi_i(r)|^2 = 1$.

La división del espacio dentro de la celda unitaria se lleva mediante la aproximación Muffin-Tin. Esta divide en potenciales esféricos simétricos sin traslape centrados en los iones y en regiones intersticiales donde el potencial vale cero (ecuación A.6).

$$V_{MT} = \begin{cases} V_{eff} - V_0, & \text{sí } |r - R_i| \leq R_{MT} \\ 0, & \text{en otro caso.} \end{cases} \quad (\text{A.6})$$

Aquí V_0 es un potencial promedio en la zona intersticial y R_i representa la posición de las esferas Muffin-Tin.

Escogemos un radio adecuado S_{ASA} para las esferas atómicas (ver figura A.2) de forma tal que el volumen de la suma total de estas sea igual al volumen de la celda unitaria [71] (Aproximación de la Esfera Atómica): $\mathcal{V} = \sum \frac{4}{3}\pi S_{ASA}^3$.

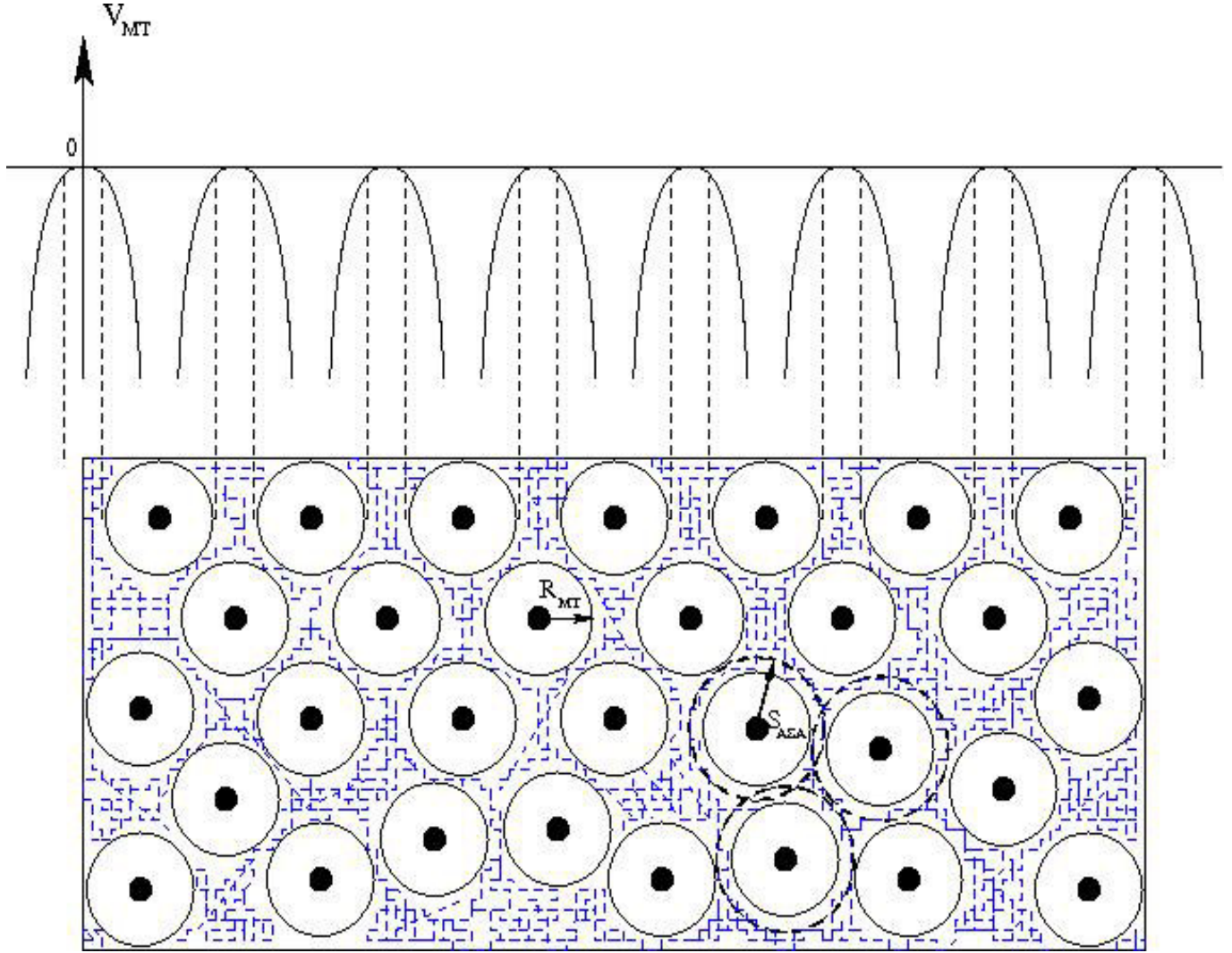


Figura A.2: Potencial Muffin-Tin y Aproximación de las Esferas Atómicas

A.3.2. Ecuación KKR y orbitales LMTO

La ecuación secular Korringer-Kohn-Rostoker se obtiene después de resolver la ecuación de Kohn-Sham A.5 para un potencial Muffin-Tin dentro de la Aproximación de las Esferas Atómicas. De esta manera la función de onda parcial [68] para $r < S_{ASA}$ es: $\phi_{Rilm}(r_{Ri}, \varepsilon) = \phi_{Ril}(r, \varepsilon) Y_l^m(\hat{r}_{Ri})$, donde la función ϕ_{Ril} corresponde a la parte radial de la solución y Y_l^m es el armónico esférico. Además tenemos que la energía ε es un parámetro que determina los eigenvalores del sistema cuando las condiciones de frontera en la superficie de la esfera son aplicadas.

La solución sobre la zona intersticial es difícil de determinar por la forma complicada de la región. Por esto se establece que la energía cinética en esta zona se hace nula (ver [35]), con lo que se reduce el problema a una ecuación de Laplace (en coordenadas esféricas) $\nabla^2 \psi_i(r) = 0$,

la que es centrada en R_i . Esta tiene dos clases de solución: la función de Bessel $J_{lm}(r_{R_i}) = J_l(r)Y_{lm}(\hat{r}_{R_i})$ de tipo regular y la función de Neumann $K_{lm}(r_{R_i}) = K_l(r)Y_{lm}(\hat{r}_{R_i})$ solución singular que tiene una asíntota en cero.

Con el fin de considerar la contribución de la solución de la ecuación A.5 en la región intersticial centrada en otras esferas atómicas distinta a la ubicada en R_i , expandimos $K_{lm}(r_{R_i})$ centrada en R_i como una combinación de soluciones regulares $J_{lm}(r_{R'_i})$ ² centrado en R'_i :

$$K_{lm}(r_{R_i}) = - \sum_{l'm'} S_{R'_i l' m', R_i lm}^0 J_{l' m'}(r_{R'_i}) \quad , \quad R_i \neq R'_i \quad (\text{A.7})$$

aquí $S_{R'_i l' m', R_i lm}^0$ es llamada constante canónica estructural.

Los orbitales base Muffin-Tin (MTO) se definen en todo el espacio y pueden ser construidos como una combinación de las funciones de onda parcial y las soluciones en la región intersticial:

$$\begin{aligned} \chi_{R_i lm}(r_{R_i}, \varepsilon) = & \mathcal{N}_{R_i lm}^0(\varepsilon) \phi_{R_i lm}(r_{R_i}, \varepsilon) \\ & + \sum_{R'_i l' m'} J_{R'_i l' m'}(r_{R'_i}) \left\{ \mathcal{P}_{R'_i l' m'}^0(\varepsilon) \delta_{R'_i l' m', R_i lm} - S_{R'_i l' m', R_i lm}^0 \right\} \\ & + K_{R_i lm}(r_{R_i}) \end{aligned} \quad (\text{A.8})$$

aquí $\mathcal{P}_{R'_i l' m'}^0(\varepsilon)$ se define como la función potencial, la cual depende de la energía en forma no lineal y $\mathcal{N}_{R_i lm}^0(\varepsilon)$ es un factor de normalización (ver [35] y [66]).

A partir de la función (A.8) podemos escribir la solución de la ecuación de Kohn-Sham en la base MTO: $\psi_i(r, \varepsilon) = \sum_{R_i lm} \chi_{R_i lm}(r_{R_i}, \varepsilon) \check{a}_{R_i lm}$. Remplazando esta solución en la ecuación A.5 tenemos que ésta se satisface en todo los puntos, solo debiendo cancelarse el coeficiente de $J_{R'_i l' m'}(r_{R'_i})$ para las esferas centradas en R'_i . Esto se logra mediante la condición:

$$\sum_{R_i lm} \check{a}_{R_i lm} \left\{ \mathcal{P}_{R_i lm}^0(\varepsilon) \delta_{R_i l' m', R_i lm} - S_{R'_i l' m', R_i lm}^0 \right\} = 0 \quad (\text{A.9})$$

Este último término es la denominada condición de cancelación de cola (ecuación secular de Korringa-Kohn-Rostoker), donde $\check{a}_{R_i lm}$ son los coeficientes de la expansión de la función de onda en la base MTO. Debemos señalar que la ecuación (A.9) conserva información sobre la estructura ($S_{R'_i l' m', R_i lm}^0$) y el potencial ($\mathcal{P}_{R_i lm}^0(\varepsilon)$), estableciendo una relación entre la estructura (posiciones atómicas) y el potencial efectivo (composición química del material).

Tratar de resolver en forma directa la ecuación A.9, hace que los cálculos se prolonguen mucho tiempo y consuman demasiada memoria del computador (ver [66]). Por esto y siendo notorio la similitud existente entre la ecuación secular KKR y una ecuación de eigenvalores, diferenciándose por la dependencia no lineal con la energía de la función potencial $\mathcal{P}_{R_i lm}^0(\varepsilon)$, buscamos que la resolución sea más eficiente linealizando dicha función y convirtiendo así (A.9) en un sistema de ecuaciones lineales.

Sí expandimos en serie de Taylor la parte radial de la función de onda parcial alrededor de una energía de referencia $\varepsilon_{R_i l, \nu}$ (aquí tomamos la energía correspondiente al centro de la banda

²Teorema de expansión (ver [35])

ocupada) tenemos:

$$\phi_{R_i l}(r, \varepsilon) = \phi_{R_i l}(r, \varepsilon_{R_i l, \nu}) + \left. \frac{d\phi_{R_i l}(r, \varepsilon)}{d\varepsilon} \right|_{\varepsilon=\varepsilon_{R_i l, \nu}} (\varepsilon - \varepsilon_{R_i l, \nu}) + \dots$$

solo se considera hasta el término lineal con la energía. Y sustituyendo la parte radial de $J_{R_i l m}(r_{R_i})$ y $K_{R_i l m}(r_{R_i})$ por una combinación lineal (independiente de la energía) de $\phi_{R_i l}(r, \varepsilon_{R_i l, \nu}) = \phi_{R_i l, \nu}$ y $d\phi_{R_i l}(r, \varepsilon)/d\varepsilon|_{\varepsilon=\varepsilon_{R_i l, \nu}} = \dot{\phi}_{R_i l, \nu}$ obtenemos la base de Orbitales Muffin-Tin Linealizada (LMTO):

$$|\chi_{R_i l m}\rangle = |\phi_{R_i l, \nu}\rangle + \sum_{R'_i l', \nu'} \left\{ |\dot{\phi}_{R'_i l', \nu'}\rangle + |\phi_{R'_i l', \nu'}\rangle o_{R'_i l', \nu'} \right\} h_{R'_i l', \nu'; R_i l, \nu}^0 \quad (\text{A.10})$$

Hemos expresado la base en el formalismo de Dirac, con el fin de escribir el Hamiltoniano del sistema de una forma más sencilla.

En esta nueva base (LMTO) la ecuación secular A.9 se convierte en un problema de eigenvalores: $(\underline{\mathcal{H}}^0 - \varepsilon \underline{\mathcal{O}}^0) \underline{a} = \underline{0}$ donde la matriz hamiltoniana se escribe como [35] :

$$\underline{\mathcal{H}}^0 = \underline{C} + \sqrt{\underline{\Delta}} \underline{S}^0 \sqrt{\underline{\Delta}} \quad (\text{A.11})$$

Donde tenemos que \underline{C} y $\underline{\Delta}$ son matrices diagonales que guardan información sobre la posición del centro y el ancho de la banda respectivamente. Los elementos de dichas matrices son llamados parámetros de potencial que dependen de $\phi_{R_i l, \nu}$ y $\dot{\phi}_{R_i l, \nu}$. Estos parámetros de potencial son los responsables de linealizar la función potencial $\mathcal{P}_{R_i l m}^0(\varepsilon)$, obteniendo así:

$$\mathcal{P}_{R_i l m}^0(\varepsilon) \simeq \frac{\Delta}{\varepsilon - C} + \gamma \quad (\text{A.12})$$

donde γ representa la distorsión de la banda.

Finalmente la expresión (A.10), en forma similar que la ecuación (A.8), permite escribir la solución de la ecuación de Kohn-Sham de la forma:

$$|\psi_i\rangle = \sum a_{R_i l m} |\chi_{R_i l m}\rangle \quad (\text{A.13})$$

donde los coeficientes $a_{R_i l m}$ son hallados apartir de la ecuación de KKR linealizada junto con los eigenvalores de la ecuación A.5.

Bibliografía

- [1] The quasicrystal program at the Ames laboratory, Iowa. Image supplied by: J. Ledieu, E.J. Cox and R. McGrath of the University of Liverpool. Ref: Phys. Rev. B 66 (2002) 184207 (1-13).
- [2] Three-Dimensional Space Groups: www.uwgb.edu/dutchs/SYMMETRY/3dSpaceGrps/3dspgr200-201.htm.
- [3] The Al12W Structure: homepage.univie.ac.at/michael.leitner/lattice/struk/Al12W.html.
- [4] Three-Dimensional Space Groups: www.uwgb.edu/dutchs/SYMMETRY/3dSpaceGrps/3dspgr202-204.htm.
- [5] Página de la European Network of Excellence CMAdeveloping (www.cma-ecnoe.org).
- [6] 1991 Report of the Ad Interim Commission on Aperiodic Crystals (www.iucr.org).
- [7] Subrutina Blas para fortran 77.
- [8] Subrutina Lapack para fortran 77.
- [9] Página web personal del Dr Ron Knott's (www.mcs.surrey.ac.uk/Personal/R.Knott/Fibonacci/).
- [10] Introducción a los cuasicristales publicada por el Dr. Steffen Weber en su página web personal.
- [11] Abe, Yan and Pennycook, *Nature Material* **3** (2004), 759.
- [12] Ashcroft and Mermin: *Solid State Physics*. Thomson Learning, Inc, 1976.
- [13] Authier: *The Reciprocal Lattice*. University College Cardiff Press, 2001. This electronic edition may be freely copied and redistributed for educational or research purposes only.
- [14] Bancel, Heiney, Horn and Steinhardt, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **86** (1989), 8600.
- [15] Bermúdez: *Difracción de Rayos X*. Ediciones Pirámides, Madrid, 1981.
- [16] Biggs, Li and Poon, *Physical Review B* **43** (1991), 8747.
- [17] Blundell, *J. Phys. Condens. Matter* **6** (1994), 10283.

- [18] Capelle, *Brazilian Journal of Physics* **36** (2006), 1318.
- [19] Chien and Lu, *Phys. Rev. B* **45** (1992), 12793.
- [20] Coddens, Lyonnard, Sepiol and Calvayrac, *J. Phys. I France* **5** (1995), 771.
- [21] Datta: *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge University Press, 1995.
- [22] Dubois: *Complex Metallic Alloys Presented as Smart Materials*. *Complex Metallic Alloys Presented as Smart Materials*, In *CMA Complex Alloys Metallics*. European School in Materials Science (2007).
- [23] Duneau and Gratias. *Introduction a la quasicristallographie*. Artículo publicado en la página personal de D. Gratias 2007.
- [24] Dunlap and Lawther, *Materials Science and Engineering* **10** (1993), 141.
- [25] Engel and Trebin, *arXiv:cond-mat* **0705** (2007), 0213v1.
- [26] Galperin: *Introduction to Modern Solid State Physics*. Libro en versión electrónica, (web.edu.ioffe.ru/register/?doc=galperin/l6pdf2.tex).
- [27] Gong and Kumar, *Physical Review B* **50** (1994-I), 23.
- [28] Gratias, Quiquandon and Katz. *Introduction to icosahedral quasicrystals, submitted to World Scientific on May 19, 2002*.
- [29] Griechenland: *Strukturuntersuchung von ikosaedrischen Quasikristallen und deren Approximanten aus dem ternaren System Zn-Mg-(Y,Er)*. Darmstadt, Dem Fachbereich Material- und Geowissenschaften der Technischen Universität Darmstadt, Dissertation, 2001.
- [30] Hasegawa, Takeuchi and Tsai, *Philosophical Magazine Letters* **85** (2005), 289.
- [31] Hofstadter, *Phys. Rev. B* **14** (1976), 2239.
- [32] Jennifer: *Quasicrystal Surfaces: Morphology, Phase Transitions, and Epitaxy*. Berlin, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2003.
- [33] Kittel: *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 1953.
- [34] Kohmoto, *Phys. Rev. B* **34** (1986), 5043.
- [35] Landauro: *Influence of spectral fine structure on the electronic transport of icosahedral quasicrystals*. Chemnitz, Fakultat für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, Dissertation, 2002.
- [36] Landauro and Janssen, *Journal of Non-Crystalline Solids (en impresión)* (2007). Doi:10.1016/j.jnoncrysol.2007.05.053.

- [37] Landauro, Maciá and Solbrig, *Phys.Rev. B* **67** (2003), 184206.
- [38] Ledieu, McGrath, Diehl, Lograsso, Delaney, Papadopolos and Kasner, *arXiv:cond-mat* **010** (2001), 4490v1.
- [39] Legault: *Heat transport in quasicrystals*. Montréal Québec, Department of Physics. McGill University, Dissertation, 1999.
- [40] Levine and Steinhardt, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 2477.
- [41] Lin and Lin, *Chinese Journal of Physics* **31** (1993), 297.
- [42] Luborsky: *Amorpho metallic alloys*. Butterworths, London, 1983.
- [43] Maciá, *Applied Physics Letters* **77** (2000), 3045.
- [44] Magyari-Kope: *Structural Stability of Solids from First Principles Theory*. Stockholm, Royal Institute of Technology Department of Physics, Dissertation, 2002.
- [45] McGrath, Leung, Barrett and Ledieu, *Proceedings RMS* **40** (2005), 215.
- [46] Mizutani, *J. Phys. Condens. Matter* **10** (1998), 4609.
- [47] Mizutani, Takeuchi and Sato, *Journal of Physics Condensed Matter* **14** (2002), R767.
- [48] Naka, Ino and Kohmoto, *Phys. Rev. B* **71** (2005), 245120.
- [49] Naumis. *Average Structure Of Quasicrystals*. Conferencia presentada por el Dr. Gerardo Naumis, UNAM.
- [50] Naumis, *Physics Letter A* **309** (2003), 470.
- [51] Naumis, *Revista Iberoamericana de Física* **2/1** (2006), 40.
- [52] Naumis and Lopez-Rodriguez, *arXiv:cond-mat/0610192v1* (2006).
- [53] Nowak. *Funcionales y derivadas funcionales* (2006). Apuntes del curso: Estructura Electrónica (UNMSM).
- [54] Nowak. *Sistemas de muchas partículas* (2006). Apuntes del curso: Estructura Electrónica (UNMSM).
- [55] Otiniano, Ruiz, Fernández, Mendoza and Landauro, *REVISTA DE LA FACULTAD DE CIENCIAS DE LA UNI* **10** (2006), 33.
- [56] Pauling, *Phys. Rev. Lett.* **58** (1987), 365.
- [57] Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **86** (1989), 8595.
- [58] Pierce, Bancel, Biggs, Guo and Poon, *Phys.Rev. B* **47** (1993), 5670.

- [59] Puyraimond, Quiquandon, Gratias, Tillard, Belin, Quivy and Calvayrac, *Acta Cryst.* **A58** (2002), 391.
- [60] Quiquandon, Quivy, Lefebvre, Elkaim, Heger, Katz and Gratias, *Phys Rev B Condens Matter.* **44** (1991), 2071.
- [61] Quispe: *Estudio y caracterización de aleaciones amorfas y nanoestructuradas en el sistema $Fe_{75}Si_{15}B_{10}$ inducidas por Mecano-síntesis*. Lima Perú, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Diplomarbeit, 2005.
- [62] Roche and Fujiwara, *arXiv:cond-mat/9807048* (1998).
- [63] Rogal: *Stability, Composition and Function of Palladium Surfaces in Oxidizing Environments*. Berlin, Fachbereich Physik, Freie Universität Berlin, Dissertation, 2006.
- [64] Salimon, Korsunsky, Kaloshkin, Tcherdyntsev, Shelekhov and Sviridova, *Metastable, Mechanically Alloyed and Nanocrystalline Materials, Ismanam-2000* **360-3** (2001), 137.
- [65] Salmon, *Nature Materials* **1** (2002), 87.
- [66] Schmidt: *Saturated bonds and anomalous electronic transport in transition-metal aluminides*. Chemnitz, Fakultät für Naturwissenschaften der Technischen Universität Chemnitz, Dissertation, 2006.
- [67] Shechtman, Blech, Gratias and Cahn, *Phys. Rev. Lett.* **53** (1984), 1951.
- [68] Skriver: *The LMTO Method*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984.
- [69] Subramaniam: *Metastable Phases In Mg-Based Alloys*. Bangalore-560 012, India, Department of Metallurgy Indian Institute Of Science, Dissertation, 2000.
- [70] Takakura, Gómez, Yamamoto, De-Boissieu and Tsai, *Nature Materials* **6** (2007), 58.
- [71] Trambly, Manh, Magaud, Julien, Cyrot-Lackmann and Mayou, *Physical Review B* **52** (1995), 7920.
- [72] Trambly and Mayou, *arXiv:0704.0532v1 [cond-mat.mtrl-sci]* (2007).
- [73] Tsai. *Studies on Structure and Physical Properties of Quasicrystals*, 2004. Annual Report Nro 5.
- [74] Urban and Feuerbacher, *Journal of Non-Crystalline Solids* **334** (2004), 143 .
- [75] Yokoyama, Note, Fukaura, Sunada, Hiraga and Inoue, *Mater Trans Jpn Inst Met* **41** (2000), 1583.

Agradecimientos

Este trabajo no hubiera sido posible sin el decidido apoyo del profesor Carlos Landauro (asesor de este trabajo) y de mi estimada tía Eugenia Medina, quienes me impulsaron y orientaron para la culminación de este trabajo. Por lo que les expreso mi sincera gratitud y eterno aprecio.

De la misma forma agradezco al profesor Justiniano Quispe responsable del Laboratorio de Difracción de Rayos X de la FCF-UNMSM, por brindarme las facilidades y ayuda para el desarrollo de la parte experimental de este trabajo.

Expreso mi reconocimiento al Grupo de Materia Condensada, Museo Histórico de Ciencias Físicas y Laboratorio de Física Computacional de la Facultad de Ciencias Físicas de la UNMSM. Entornos académicos donde realicé distintas partes del presente trabajo.

Agradezco a mis compañeros del Grupo de Materia Condensada, por el apoyo en las mediciones realizadas y la discusión de algunos temas de la tesis. Muy en especial a Manolo Taquire, Edwin Sallica, Juan Torres y Cesar Castañeda.

Parte del trabajo fue financiado mediante los **Proyectos de Iniciación Científica**, auspiciado por el Vicerrectorado Académico de la UNMSM, por lo que agradezco a las autoridades correspondientes por tales iniciativas.